Über Pentamminnitrosokobaltsalze. Merkuriverbindungen aus Ketonen.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät (Sektion II)

der

Königl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

OTTO GENSSLER

aus Wiesbaden.

ACAD. MED. BAT. BIBL.

WIESBADEN 1904.

Druck der P. Plaum'schen Buchdruckerei.

MEINER LIEBEN MUTTER

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium der k. b. Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Privatdozent Dr. J. Sand, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Geheimrat von Baeyer und Herrn Professor Dr. K. A. Hofmann, für das Wohlwollen und das Interesse, das sie meinem Studium entgegenbrachten, an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

A. Theoretischer Teil 1

B. Experimenteller Teil 29

I. Pentamminnitrosokobaltsalze 29

1. Schwarze Reihe der Pentamminnitrosokobaltsalze . . 30
2. Rote Reihe der Pentamminnitrosokobaltsalze . . . 33

Ia. Anhang. Einige komplexe Nickelverbindungen 47

II. Merkuriverbindungen aus Ketonen 53

1. Darstellung der Quecksilberisopropanolsalze 53
2. Strukturbeweis der Quecksilberisopropanolsalze . . 54
3. Diquecksilberdiisopropyläthersalze 55
4. Versuche zur Oxydation des Quecksilberisopropanolbromides zu Monoquecksilberaceton 56
5. Merkuriverbindungen aus Aceton und Methyläthylketon 59
6. Merkuriverbindungen aus Dihydronaphtalin 66
7. Innere Merkurierung 69

Theoretischer Teil.

Die neuen Anschauungen über das Wesen der „ungesättigten Verbindungen", die in den letzten Jahren Boden gefasst haben, sind für die organische wie für die anorganische Chemie fruchtbringend gewesen.

Die gemeinsame Eigenschaft aller ungesättigten Verbindungen ist die, dass sie zu Additionsreaktionen befähigt sind; diese Fähigkeit zeigen am ausgeprägtesten die Substanzen mit doppelter oder dreifacher Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung.

Erst in neuerer Zeit hat man wiederholt auf die zahlreichen Analogien hingewiesen, die Verbindungen mit mehrfacher Kohlenstoff-, Sauerstoff- oder Kohlenstoff-Stickstoffbindung, z. B. Aldehyde, Ketone, Oxime und Nitrile mit den typischen Olefinkörpern zeigen.

Die Aehnlichkeit der folgenden zwei einfachen Additionsreaktionen, Addition von Brom an Äthylen und Anlagerung von Blausäure an Acetaldehyd zu Äthylidencyanhydrin,

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} + Br_2 = \begin{array}{l} CH_2\,Br \\ | \\ CH_2\,Br \end{array} ; \qquad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ H \\ | \\ C{=}O \end{array} + HCN = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ H \\ | \\ C{-}OH \\ | \\ -CN \end{array}$$

ist augenfällig; sie besteht darin, dass Doppelbindungen in einfache Bindungen übergehen und die hierdurch verfügbar gewordenen Valenzen des Kohlenstoffes oder des Sauerstoffes sich gegen die Teilstücke der hinzugetretenen Moleküle, also gegen Bromatome resp. gegen das Wasserstoffatom und die Cyangruppe absättigen.

So ist wohl das Endresultat der Additionsreaktion mit Hilfe der Lehre von den konstanten Valenzen leicht erklärbar, aber der vorausgehende Vorgang, nämlich die Lösung der Doppelbindungen und die sie bedingenden Kräfte blieben bis in die neueste Zeit ausserhalb des Bereiches theoretischer Deutung.

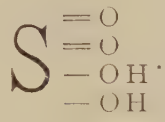
Zwar sprach man stets von einer „Tendenz" zum Eintritt chemischer Umsetzungen im allgemeinen und zum Uebergang mehrfacher Bindungen in einfache in den vorliegenden besonderen Fällen; aber dieser Ausdruck „Tendenz" machte die Annahme dirigierender Kräfte notwendig, ohne deren Art und Wirkungsweise näher zu bezeichnen.

Eine Erweiterung unserer Anschauungen über derartige Vorgänge hat zuerst A. Werner[1]) angebahnt, als er auf Grund seiner theoretischen und experimentellen Studien über anorganische Molekülverbindungen den Satz aufstellte, dass beim Zusammentreten von zwei für sich existenzfähigen Molekülgattungen zu einer neuen Valenzkombination eine Z w i s c h e n s t u f e, nämlich die zunächst r e i n a d d i t i o n e l l e M o l e k ü l v e r b i n d u n g zustande komme.

Wenn z. B. Schwefeltrioxyd: SO_3 mit einem Molekül Wasser: H_2O zu dem ersten Hydrat, der Schwefelsäure: SO_4H_2 sich verbindet, so geschieht dies in der Weise, dass die freie Koordinationsstelle am Schwefel, in unserem Falle die vierte, zunächst Wasser aufnimmt und das allerdings nicht fassbare primäre additionelle Molekülgebilde $\begin{matrix} S \begin{matrix} =O \\ =O \\ =O \end{matrix} \\ H_2O \end{matrix}$ sich

[1]) A. Werner, Zeitschr. f. anorg. Chem. 3. 267 (1893); 9. 382 (1895).

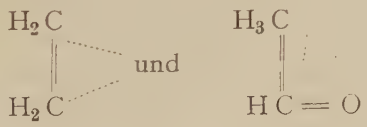
sekundär umlagert zu der Verbindung mit zwei Hydroxyl-

gruppen  .

Die primär additionelle Bindung des Wassers an das Trioxyd wird nach A. Werner bewirkt durch das Koordinationsbestreben des Schwefelatomes, auch die vierte in seiner Umgebung noch disponible Raumstelle auszufüllen. Also auch Werner operiert noch mit dem Begriffe des Bestrebens, ohne statt dessen eine bestimmte anziehende Kraft einzusetzen.

Diesen weiteren Schritt hat erst J. Thiele[1]) getan, als er seine Theorie der Partialvalenzen entwickelte.

Nach Thiele findet bei organischen Additionsreaktionen die oben in den Formelbildern angedeutete Aufspaltung der Doppelbindungen erst dann statt, wenn vorher eine molekulare Zusammenlagerung der zwei Komponenten sich vollzogen hat. Diese Anlagerung wird nun dadurch ermöglicht, dass die mehrfache Bindung noch freie, anziehende Kräfte besitzt, indem je eine Valenz der zwei in Betracht kommenden benachbarten Kohlenstoff- (oder Sauerstoff-, Stickstoff-) Atome nicht vollkommen abgesättigt wird. Das Molekül besitzt demnach noch freie Affinitätsbeträge, die „Partialvalenzen", und diese Eigenschaft des Moleküles kommt für Äthylen und Acetaldehyd in den Konstitutionsformeln

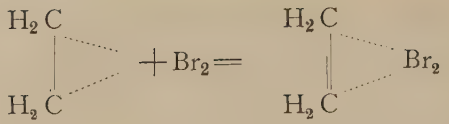


zum Ausdruck.

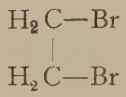
Bei der Vereinigung von Brom mit Äthylen tritt zuerst die Molekülverbindung

---

[1]) J. Thiele. Lieb. Ann. 306. 87.



auf, die sich dann in die strukturisomere Valenzverbindung



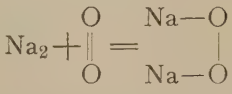
umlagert.

Die vorliegende Arbeit wird nun an einigen neuen Beispielen der anorganischen und der organischen Chemie die Brauchbarkeit der von Thiele entwickelten Theorie der Partialvalenzen erweisen.

In den Resultaten der Arbeiten von Engler und Manchot[1]) tritt die Ähnlichkeit des Sauerstoffmoleküles,

„der Äthylencharakter des Sauerstoffes", schon sehr deutlich hervor. Engler hat es wahrscheinlich gemacht, dass bei allen Autoxydationen durch Luft oder Sauerstoff ausnahmslos Peroxyde entstehen, aus denen unter Sauerstoffverlust die einfachen Oxyde hervorgehen können.

Das einfachste Beispiel hierfür ist die Einwirkung von Sauerstoff auf erhitztes Natrium; im ersten Stadium bildet sich nach der Gleichung



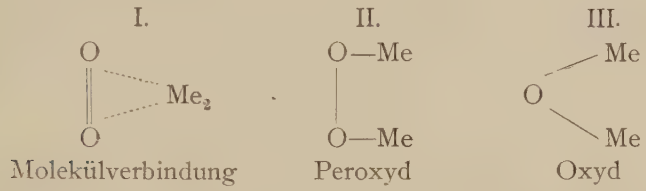
Natriumsuperoxyd, das erst bei höherer Temperatur allmählich in Sauerstoff und Natriumoxyd Na_2O zerfällt.

Diese wirklichen Peroxyde, die bei der Autoxydation von vielen Metallen isoliert wurden, denen sich z. B. das durch Einwirkung von Luft auf gelöstes Triphenylmethyl entstehende

---

[1]) Zentralbl. 1900 I, 115 3.

Triphenylmethylperoxyd[1]) anreihen lässt, entsprechen aber schon nicht mehr der ersten möglichen Phase der Reaktion, sondern diese echten Peroxyde sind etwa dem Äthylenbromid an die Seite zu stellen. Betrachtet man den Sauerstoff als ungesättigte Substanz, so sind von den drei der Theorie nach auftretenden Stadien der Autoxydation



Molekülverbindung Peroxyd Oxyd

nur die beiden letzten Glieder bis jetzt isoliert.

Man konnte erwarten, dass das erste Produkt der Reaktion, die Molekülverbindung im Sinne der Werner-Thiele'schen Anschauungen nur bei den allergelindesten Autoxydationen sich würde fassen lassen, z. B. bei der Einwirkung von Luft auf alkalisches Pyrrogallol, auf Ferrosalz- oder ammoniakalische Kobaltosalzlösungen.

Bei der sehr grossen Zahl von genau studierten komplexen ammoniakalischen Kobaltiverbindungen ist es auffallend, dass verhältnismässig noch wenig über den genaueren Mechanismus ihrer Entstehung bekannt ist.

Bei der Darstellung der Kobaltiammine geht man aus von Kobaltosalzlösungen, die mit Ammoniak versetzt, unter bestimmten Bedingungen der Einwirkung oxydierender Agentien (z. B. Luftsauerstoff, Brom, Jod) ausgesetzt werden.[2])

Nach den einzelnen Vorschriften erhält man die sehr charakteristischen und genau untersuchten Kobaltiamminverbindungen, wie die Di-, Tri-, Tetra-, Pentammin- und Hexaminsalze.

---

[1]) Gomberg Ber. 35.

[2]) Werner, Zeitschr. f. anorg. Chemie 3. 267; 8. 153, 189; 9. 382; 14. 21. 28.

Der Reaktionsmechanismus dagegen, der von den ammoniakalischen, mit Sauerstoff behandelten Kobaltosalzlösungen zu den so beständigen Kobaltiverbindungen führt, ist beinahe noch völlig unaufgeklärt.

Es musste daher das erste Reaktionsstadium, in dem Augenblicke, in welchem der Sauerstoff mit der ammoniakalischen Kobaltosalzlösung zusammentrifft, untersucht werden, um womöglich die nach dem Vorhergehenden zuerst entstehende Molekülverbindung zu isolieren und dann den zu den fertigen Kobaltiamminen führenden Reaktionsverlauf festzustellen.

Die ersten Einwirkungsprodukte von Sauerstoff resp. Luft auf ammoniakalische Lösungen von Kobaltosalzen bezeichnet man als Oxykobaltiake. Werner [1]) nimmt an, dass aus zwei Molekülen der in der ammoniakalischen Kobaltosalzlösung enthaltenen Kobaltohexamminverbindung 2 Moleküle Ammoniak durch 1 Molekül Sauerstoff durch Massenwirkung verdrängt werden unter Bildung des Oxykobaltiakes.

$$\begin{matrix} Co(NH_3)_6X_2 \\ Co(NH_3)_6X_2 \end{matrix} + O_2 = \begin{matrix} Co(NH_3)_5X_2 \\ | \\ O_2 \\ | \\ Co(NH_3)_5X_2 \end{matrix} + 2 \cdot NH_3$$

Mit Wasser übergossen, entwickeln diese Verbindungen Sauerstoff. Da die Bindung des Sauerstoffes so labil ist, lässt Werner die Frage, ob Valenzbindung oder Moleküladdition vorliegt, noch unbeantwortet.

Einen Hinweis zur Beantwortung dieser Frage erhält man vielleicht durch Betrachtung der unter ähnlichen Bedingungen entstehenden Anhydroxykobaltiaksalze.

Diese Verbindungen enthalten einen Säurerest mehr und haben die Zusammensetzung

$$\begin{matrix} Co(NH_3)_5X_2 \\ | \\ O_2 \\ | \\ Co(NH_3)_5X_3 \end{matrix}$$

[1]) Werner, Zeitschr. f. anorg. Chemie 16. 250 (1898).

Durch schweflige Säure werden sie in ein Molekül Kobaltosalz und ein Molekül Roseosalz $\left[Co \begin{matrix} H_2O \\ (NH_3)_5 \end{matrix} \right] X_3$ gespalten.

Bei der Einwirkung von Luft auf eine wasserfreie, ammoniakhaltige Lösung von Kobaltorhodanid in Amylalkohol erhielt J. Sand[1]) als erstes Einwirkungsprodukt eine Substanz von der den Oxykobaltiaken gleichen empirischen Zusammensetzung $Co_2 (O_2) (NH_3)_{10} (SCN)_4$. Der Körper zeigte vollständige Analogie mit dem von Werner und Mylius[2]) dargestellten wasserfreien Oxykobaltiaknitrat.

Für die Konstitution dieses von J. Sand dargestellten Oxykobaltiakrhodanides lassen sich zwei Annahmen machen:

1. Der Körper könnte dreiwertiges Kobalt und eine Sauerstoff-Kobaltvalenzbindung enthalten; er wäre demnach ein echtes Peroxyd von der Formel

I. $$X_2 \overset{III}{Co} [— O (NH_3)_5]$$
$$X_2 \overset{III}{Co} [— O (NH_3)_5]$$

Schliesst man aus der Analogie der Anhydroxykobaltiaksalze mit den Oxykobaltiaken auf eine ähnliche Konstitution der ersteren, so müsste man ihnen folgende Formel

$$X_2 \overset{III}{Co} [— O (NH_3)_5]$$
$$X_3 \overset{IV}{Co} [— O (NH_3)_5]$$

zuschreiben und ein Kobaltatom als v i e r w e r t i g annehmen.

Mit Säuren müssten die Oxykobaltiake Kobaltipentammine $Co [X (NH_3)_5] X_2$ liefern.

Die Oxykobaltiake geben aber nach dem Ansäuern eine Lösung, die keine Spur einer Kobaltiamminverbindung, sondern nur Kobaltosalze und Ammonsalze enthält.

---

[1]) J. Sand Ber. 36 1440.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 16. 250 (1898).

Aus diesem Grunde und weil die Annahme eines vierwertigen Kobaltatoms in den Anhydroxykobaltiaksalzen wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat, ist diese erste Konstitutionsformel weniger in Betracht zu ziehen.

2. Das Sauerstoffmolekül besitzt infolge seiner doppelten Bindung zwei „Partialvalenzen" (Armstrong).

Das Kobaltatom hat sechs Nebenvalenzen (Werner).

Zwei Nebenvalenzen des Kobalts, die vorher Ammoniak gebunden hielten, werden durch die zwei Partialvalenzen des Sauerstoffmoleküles abgesättigt und man erhält, ohne dass der Sauerstoff „oxydierend" wirkt, eine Verbindung des zweiwertigen Kobalts von der Konstitution

$$\text{II.} \qquad \begin{array}{l} \overset{\text{II}}{X_2Co}\,[\cdots\cdots O\,(NH_3)_5] \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \\ \overset{\text{II}}{X_2Co}\,[\cdots\cdots O\,(NH_3)_5] \end{array}$$

Nach Formel II wäre das Oxykobaltiakrhodanid als ein „Pseudoperoxyd" zu bezeichnen. Seine Reaktionen finden durch diese Formel vollkommene Erklärung.

Die Umlagerung des Pseudoperoxydes (II) in die isomere Valenzverbindung (I) konnte hier nicht in Substanz realisiert werden.

Dass das echte Peroxyd aus II durch Umlagerung entstehen kann, ist sehr wahrscheinlich möglich bei der gebräuchlichen Darstellung der Kobaltipentammine durch Einwirkung von Sauerstoff auf ammoniakalische Kobaltosalzlösungen.

Setzt man bei der Darstellung Ammonsalze zu und kocht dann die mit Luft behandelte Lösung mit starken Säuren, so gelangt man zu den Kobaltipentamminsalzen, die niemals direkt aus dem isolierten Zwischenprodukt, dem Oxykobaltiaksalz, durch Säuren entstehen.

Hier muss also eine Umlagerung der primären Sauerstoffmolekülverbindung stattgefunden haben. Eine Bestätigung dieser Ansicht brachte die Einwirkung von Stickoxyd auf ammoniakalische Kobaltosalzlösungen.

I.

Das „Stickoxyd“ von der Molekularformel $N = O$ enthält ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom und kann von dem Sauerstoffmolekül durch Ersatz des zweiten Sauerstoffatomes gegen Stickstoff abgeleitet werden.

Die Fähigkeit des Stickoxydes, sich anzulagern, z. B. an Ferrosulfid, haben K. A. Hofmann und Wiede[1]) durch Isolierung der Verbindung $(Fe(NO)_2SK)_2$ und des Esters $(Fe(NO)_2SC_2H_5)_2$ erwiesen. Die experimentell durch Gefrierpunktserniedrigung sicher gestellten doppelten Molekulargewichte deuten darauf hin, dass dem Stickoxyd die Fähigkeit zukommt, bei Additionsreaktionen wie das polymere N_2O_2 zu wirken.

In Gasform hat es dagegen sicher die Molekülgrösse NO.

Das Stickoxyd zeigt eine grosse Reaktionsfähigkeit gegen die verschiedensten Agentien.

So reagiert es bei der Einwirkung auf die Grignard'schen Halogenmagnesiumalkyle vollkommen wie eine Verbindung von der Konstitution $O = N - N = O$. J. Sand und F. Singer[2]) erhielten aus Brombenzolmagnesium und Stickoxyd in guter Ausbeute Phenylnitrosohydroxylamin.

$$O = N - N = O \longrightarrow O = N - N \begin{cases} O\,Mg\,Br \\ C_6H_5 \end{cases} \longrightarrow$$

$$O - N \begin{cases} O\,H \\ C_6H_5 \end{cases}$$

Man muss daher annehmen, dass bei Additionsreaktionen die Kombination $\begin{matrix} N = O \cdots \\ \vdots \\ N = O \cdots\cdots \end{matrix}$ auftritt, die sogar als $O = N - N = O$ reagieren kann

Bei der Einwirkung von Sauerstoff geht das farblose Stickoxyd in rotes Stickstoffdioxyd über. Auch diese Reaktion kommt vielleicht durch Absättigen der Partialvalenzen

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 11 288 (1896).

[2]) Ann. 329. 191.

eines Sauerstoffmoleküles durch die Partialvalenzen der Kombination: $\begin{matrix} N = O \cdots \\ \vdots \\ N = O \cdots \end{matrix}$ zustande. Eine vorübergehend auftretende Molekülvereinigung geht in die Valenzverbindung $N_2 O_4$ = Salpeter — Salpetrigsäureanhydrid über.

Die geringsten Spuren von Stickoxyd färben eine Ferrosalzlösung dunkelbraun unter Bildung einer additionellen Verbindung.

Ganz ähnliche Farbenerscheinungen wurden bei dem Einleiten von Stickoxyd in die oben erwähnte ammoniakalische Kobaltosalzlösung beobachtet.

Leitet man unter Luftabschluss das Stickoxydgas in eine ammoniakalische Kobaltonitratlösung, so färbt sich die rote Lösung zuerst tiefschwarz und es scheiden sich schwarze Krystalle ab. Bei längerem Einleiten färbt sich die Lösung heller, bis schliesslich eine leuchtend rote Substanz sich in reichlicher Menge abscheidet.

Beim Einleiten des Gases in eine ammoniakalische Kobaltosulfatlösung bei gewöhnlicher Temperatur erhält man ebenfalls die hellroten Krystalle.

Behandelt man jedoch die Nitratlösung unter Eiskühlung, so bleibt die schwarze Modifikation bestehen.

Aus einer ammoniakalischen Kobaltochloridlösung erhält man auch bei Zimmertemperatur nur die schwarzen Krystalle.

Beide Salzreihen haben die analytische Zusammensetzung:

$$Co\,(N\,H_3)_5\,(N\,O)\,X_2$$

Das unter Eiskühlung dargestellte schwarze Nitrat lagert sich beim Trocknen an der Luft fast momentan und auch beim Aufbewahren im Vakuum über Schwefelsäure ziemlich schnell in das rote Nitrat von der gleichen analytischen Zusammensetzung um.

Das dem schwarzen Nitrat entsprechende schwarze Chlorid ist vollkommen beständig.

Diese zwei verschiedenen Salzreihen zeigen ausser dem Farbenunterschiede auch vollkommen von einander abweichende Reaktionen.

Man bezeichnet sie als

Pentamminnitrosokobaltsalze.

Diese zwei scharf von einander verschiedenen Salzreihen der gleichen analytischen Zusammensetzung stehen im Verhältnisse der Strukturisomerie zu einander

$$\text{I.}\quad \overset{\text{II}}{Cl_2\,Co\,[\cdots\,(O=N)\,(NH_3)_5]} \qquad \text{II.}\quad \overset{\text{III}}{(NO_3)_2\,Co\,[-(O-N)\,(NH_3)_5]}$$

$$\overset{\text{II}}{Cl_2\,Co\,[\,\vdots\,(O=N)\,(NH_3)_5]} \qquad \overset{\text{III}}{(NO_3)_2\,Co\,[-(O-N)\,(NH_3)_5]}$$

schwarze Reihe. rote Reihe.

Die angegebenen Konstitutionsformeln lassen sich folgendermassen begründen:

Die Bildung des schwarzen Nitrosopentamminkobaltchlorides muss man sich derartig denken, dass bei der Einwirkung des Stickoxydes auf die ammoniakalische Kobaltchloridlösung, die das Kobaltohexamminsalz $Co\ (NH_3)_6\ (Cl)_2$ enthält, durch Massenwirkung aus zwei Molekülen dieser Verbindung zwei Moleküle Ammoniak verdrängt werden.

In diesen Komplex lagert sich die Kombination $\begin{matrix} N=O\cdots \\ \vdots \\ N=O\cdots \end{matrix}$ mittels der beiden freien Partialvalenzen ein, indem letztere die beiden frei gewordenen Nebenvalenzen der zwei Kobaltatome absättigen.

Mit Wasser oder verdünnten Säuren liefert das schwarze Chlorid quantitativ Stickoxyd. In der sauren Lösung befindet sich nur Kobaltosalz.

Die roten Salze dagegen entwickeln mit Wasser und verdünnten Säuren kein Gas, sondern sind in denselben unzersetzt mit roter Farbe löslich.

Uebergiesst man aber das rote Sulfat mit konzentrierter Schwefelsäure, so entweicht quantitativ Stickoxydul und in der sauren Lösung befindet sich das Kobaltipentamminsalz:

$$(SO_4)\,Co^{III}\left[\frac{SO_4}{2}(NH_3)_5\right]$$

Die roten Salze enthalten im Gegensatze zum schwarzen Chlorid und Nitrat dreiwertiges Kobalt und sind echte Kobaltiammine.

Man muss sie als Derivate einer komplexen Säure von der Zusammensetzung $N_2\,O_2\,H_2$ auffassen, die durch konzentrierte Schwefelsäure unter Wasserentziehung in Stickoxydul verwandelt wird.

Es liegt nun am nächsten, dieser komplex gebundenen Säure die Konstitution der untersalpetrigen Säure $\begin{matrix} HO-N \\ \| \\ HO-N \end{matrix}$ zu geben.

Ganz wahrscheinlich liegt jedoch den roten Salzen nicht untersalpetrige Säure, sondern eine Säure der Konstitution $\begin{matrix} H-N=O \\ \| \\ H-N=O \end{matrix}$ zugrunde. Sie entstehen dadurch, dass mittelst einer Umlagerung die Salze der schwarzen Reihe — Molekülkombination — in echte Valenzverbindungen übergehen.

Die roten Salze enthalten demnach eine direkte Kobalt-Stickstoffvalenzbindung.

Die Begründung dieser Annahme stützt sich auf folgende Beobachtungen:

Die roten Pentamminitrosokobaltsalze kondensieren sich mit Mineralsäuren zu schön krystallisierten wasserbeständigen Verbindungen.

Diese Reaktion zeigt keine andere Klasse von Kobaltiammoniakverbindungen. Es wurden z. B. die Säureverbindungen

$[Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(NO_3)_4 + 2 \cdot HNO_3] - 1 \cdot H_2O$

$[Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(ClO_4)_4 + 2 \cdot HNO_3] - 1 \cdot H_2O$

$[Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(NO_3)_4 + 1 \cdot H_2SO_4] - 1 \cdot H_2O$

$[Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(NO_3)_4 + 2 \cdot HJ] - 1 \cdot H_2O$

$[Co_2(N_2O_2)(NH_3)_9H_2O(C_2O_4H)_1 + 1 \cdot C_2O_4H_2] - 1 \cdot H_2O$

isoliert.

In allen diesen „übersauren“ Salzen treffen auf ein Molekül

$$X_4\,Co_2\,(N_2\,O_2)\,(N\,H_3)_{10}$$

zwei Moleküle einer einbasischen Säure. Die nächstliegende Annahme ist die, dass in jedem der beiden Pentamminnitrosokomplexe noch ein Molekül Ammoniak die Fähigkeit besitzt, sich mit Säuren zu verbinden.

Die Zusammensetzung dieser übersauren Salze müsste dann sein

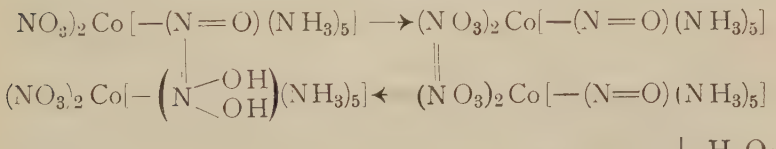
$$X_4\,Co_2\,(N_2\,O_2)\,(N\,H_3)_{10} + 2\,HX.$$

Die Analysen zeigen aber, dass die zwei eintretenden Säuremoleküle mit der ursprünglichen Verbindung unter Wasseraustritt reagieren. Dadurch erscheint Ammonium- und Oxoniumsalzbildung ausgeschlossen und man kommt zu der Annahme, dass die Kondensation mit Säuren eine Reaktion der Bisnitrosogruppe ist.

Nun enthalten das rote Pentamminnitrosokobaltnitrat und das rote Sulfat noch „Krystallwasser“ und zwar treffen in beiden Verbindungen auf zwei Atome Kobalt ein Molekül Wasser. Dieses Wassermolekül entweicht beim Trocknen der zwei Salze im Vakuum über Schwefelsäure sehr langsam, aber doch vollkommen.

Die Bindefestigkeit des dem Nitrat noch anhaftenden Wassermoleküles entspricht also etwa der des Wassermoleküles im Chloralhydrat oder der des einem Wassermoleküles im Mesoxalsäurehydrate.

Das rote Nitrat (und ebenso das analoge Sulfat) könnte also das nicht ganz locker sitzende, aber doch abdissoziierbare Wassermolekül etwa in der Art



gebunden enthalten.

Man kann auch noch die Kombination

$$(NO_3)_2Co[-(N-OH)(NH_3)_5]$$
$$\|\rangle O$$
$$(NO_3)_2Co[-(N-OH)(NH_3)_5]$$

annehmen.

Bei der Einwirkung von Mineralsäuren würden dann die beiden Hydroxyle mit dem Wasserstoffe der Säuren unter Wasserbildung reagieren und es würden z. B. die Salze

$$(NO_3)_2Co[-(N=O)(NH_3)_5]$$
$$\|$$
$$(NO_3)_2Co[-\left(\begin{matrix}N-O\cdot NO_2\\ N-O\cdot NO_2\end{matrix}\right)(NH_3)_5]$$

oder

$$(NO_3)_2Co[-(N=O)(NH_3)_5]$$
$$\|$$
$$(NO_3)_2Co[-\left(\begin{matrix}N-J\\ N-J\end{matrix}\right)(NH_3)_5]$$

entstehen.

Die analytische Zusammensetzung der Salze stimmt mit diesen Formeln vollkommen überein.

Die Salzbildung an der Bisnitrosogruppe wäre schwer verständlich, wenn die roten Salze Derivate der gewöhnlichen untersalpetrigen Säure wären.

$$\begin{matrix}H-N=O\\ \|\\ H-N=O\end{matrix}$$

Man muss sie daher von der isomeren Säure ableiten.

Ihre Konstitution ist also wahrscheinlich nicht

$$X_2^{III}Co[-(O-N)(NH_3)_5] \quad \text{sondern} \quad X_2^{III}Co[-(N=O)(NH_3)_5]$$
$$\|\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\|$$
$$X_2^{III}Co[-(O-N)(NH_3)_5] \qquad\qquad X_2^{III}Co[-(N=O)(NH_3)_5]$$

Die wässerige Lösung des roten Pentamminnitrosokobaltnitrats gibt mit den verschiedensten Reagentien charakteristische Fällungen.

Mit Silbernitrat erhält man ein Doppelsalz von der Zusammensetzung

$$\begin{matrix}(NO_3)_2\,Co\,[-(N=O)\,(NH_3)_5] \\ \| \\ (NO_3)_2\,Co\,[-N=O)\,(NH_3)_5]\end{matrix} + AgNO_3$$

das in braunstichig gelben Nadeln krystallisiert. Mit Bleinitrat erhält man eine Verbindung, die in gelbroten Nadeln sich abscheidet von folgender Konstitution:

$$\begin{matrix}(NO_3)_2\,Co\,[-(N=O)\,(NH_3)_5] \\ \| \\ (NO_3)_2\,Co\,[-(N=O)\,(NH_3)_5]\end{matrix} + \tfrac{1}{2}\,Pb\,(NO_3)_2$$

Die schwarzen Pentamminnitrosokobaltsalze sind also sogen. „Molekülverbindungen"; sie geben mit Wasser und verdünnten Säuren Stickoxydgas und Kobaltosalz. Sie gehen durch Umlagerung mehr oder weniger leicht in die roten Salze über.

Die roten Salze entwickeln mit Wasser und verdünnten Säuren kein Gas. Mit konzentrierter Schwefelsäure entweicht Stickoxydul. Sie enthalten eine Kobaltstickstoffvalenzbindung.

Molekülvereinigung ⟶ Valenzverbindung.

Diese sehr seltene anorganische Isomerie wirft nun auch ein Licht auf die Einwirkung von Sauerstoff auf ammoniakalische Kobaltosalzlösungen.

Die schwarzen Pentamminnitrosokobaltsalze, die vollkommen unfähig sind, mit Säuren Pentammine zu liefern, zeigen eine vollkommene Analogie mit den Oxykobaltiaken.

Mit Wasser tritt Stickoxyd- oder Sauerstoffentwickelung auf, mit verdünnten Säuren liefern beide Kobaltosalze.

Die Umlagerungsprodukte der schwarzen Salze dagegen, die roten Pentamminnitrosokobaltsalze sind echte Kobaltipentammine. Salze einer vielleicht noch nicht isolierten Stickstoffsäure.

Es ist daher auch die Annahme berechtigt, dass auch die Oxykobaltiaksalze umlagerungsfähig sind und nach dieser Umlagerung die wahren Zwischenprodukte bei der gewöhnlichen Bildungsweise der Kobaltipentammine darstellen.

Einige andere komplexe Nickelverbindungen sollen im experimentellen Teile abgehandelt werden.

II.

Organische Quecksilberverbindungen, die eine direkte Quecksilber-Kohlenstoffbindung enthalten, sind schon seit sehr langer Zeit bekannt.

So stellte Buckton[1]) aus Zinkäthyl und Zinkmethyl und Quecksilberchlorid die beiden flüssigen Quecksilberkohlenwasserstoffe, Quecksilberdiäthyl $Hg{<}^{C_2H_5}_{C_2H_5}$ und Quecksilberdimethyl $Hg{<}^{CH_3}_{CH_3}$ dar.

Die unbeständige Zinkalkylverbindung setzt sich mit Merkurisalz zu der beständigeren Quecksilberalkylverbindung um.

Später erweiterte hauptsächlich Franckland[2]) das Gebiet der Quecksilberkohlenstoffverbindungen.

Franckland und Duppa[3]) machten die Beobachtung, dass in einem Quecksilberdialkyl $Hg{<}^{R}_{R_1}$ eine Alkylgruppe sehr leicht durch Halogen ersetzbar ist.

Es war dies ein Beweis für die eigentümliche Tendenz des Quecksilberatomes, seine beiden Valenzen mit verschiedenen Resten abzusättigen und für die Festigkeit der Gruppierung $Hg{<}^{R}_{X}$ (R Alkyl, X Halogen).

Die durch Einwirkung von Aceton auf Merkurisalze von Reynold, Kutscheroff, Denigès, Oppenheimer und Bülmann[4]) erhaltenen Verbindungen waren sämtlich sehr komplizierter Natur.

Gut charakterisierte Verbindungen erhielten K. A. Hofmann und J. Sand[5]) durch Addition von Merkurisalzen an

[1]) Ann. 108. 103. 109. 218.
[2]) Ann. 111. 57.
[3]) Ann. 130. 104.
[4]) Siehe Seite 60.
[5]) Ber. 33. 1340 (1900).

Olefine und andere ungesättigte Verbindungen. Es wurden 2 Klassen von Verbindungen, die sich vom Äthylen ableiten, isoliert.

1. $CH_2 \cdot OH$ — $CH_2 \cdot Hg\ X$ Äthanolquecksilbersalze.

2. $X\ Hg \cdot CH_2 \cdot CH_2$ — O — $CH_2 \cdot CH_2 \cdot Hg\ X$ Äthylätherquecksilbersalze.

Obwohl weder Olefin noch Merkurisalz wirkliche freie Valenzen besitzen, so ist dennoch grosse Neigung, eine Quecksilberkohlenstoffbindung zu bilden, vorhanden.

Die Bildung der Quecksilberolefinverbindung kommt nämlich durch Absättigung der Partialvalenzen in dem Olefin und Merkurisalz untereinander zustande.

Dass auch das Quecksilberatom in dem Merkurisalz noch Nebenvalenzen entfalten kann, ist aus dem Folgenden ersichtlich, denn die Fähigkeit des Quecksilbers, komplexe Verbindungen zu bilden, ist experimentell einwandfrei nachgewiesen worden.

Das Quecksilberrhodanid z. B. bildet 3 Reihen von Doppelrhodaniden.

I. $Hg{<}^{Cl}_{SCN}$ II. $^{I}R\,Hg(SCN)_3$ III. $^{II}R\,Hg(SCN)_4$

Rosenheim[1]) hat gezeigt, dass bei der Elektrolyse von II und III das Quecksilber als komplexes Anion $Hg(SCN)_3$ und $Hg(SCN)_4$ an die Anode geht, während das Metall als Kation an die Kathode wandert. Wenn also das Jon $Hg(SCN)_4$ sicher existiert, so muss man z. B. dem komplexen Quecksilberammoniumrhodanid folgende Konstitution geben:

$$\left[\begin{array}{c} SCN \\ | \\ SCN\cdots Hg-SCN \\ \vdots \\ SCN \end{array}\right] (NH_4)_2$$

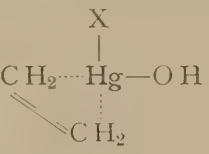
Das Quecksilberatom kann demnach 4 Atome oder Reste binden. Zwei von diesen werden durch wirkliche Valenzkräfte, die beiden übrigen durch Neben- oder Koordinationsvalenzen festgehalten.

[1]) Ber. 33. 1112 (1900).

Die Quecksilberäthanolsalze[1]) $CH_2 \cdot Hg\,X - CH_2 \cdot OH$ sind nun zusammengesetzt aus dem basischen Salze $Hg{<}^{X}_{OH}$ und Äthylen.

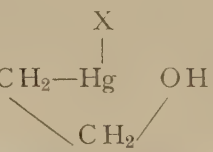
$Hg{<}^{X}_{OH}$ kann nun ebenso wie Quecksilberrhodanid noch zwei Nebenvalenzen entfalten, die bei Einwirkung von Äthylen durch die in demselben enthaltenen Partialvalenzen abgesättigt werden unter Bildung der komplexen Substanz.

I.



Diese lagert sich um in

II.



Wirkliche Isomerie wurde bei diesen Verbindungen zwar nicht beobachtet, jedoch zeigten ihre Reaktionen, dass sie nach diesen beiden tautomeren Formeln reagieren können.

Formel I. Mit Salzsäure und Cyankalium Äthylenentwickelung; aber nur mit solchen Säuren, die ein zur Komplexbildung mit Quecksilber fähiges Jon enthalten. Mit alkalischem Permanganat Oxalsäure.

Formel II. Mit Jod wird Glykoliodhydrin gebildet, mit naszierendem Wasserstoff Äthylalkohol und mit alkalischem Permanganat Monoquecksilberessigsäure.[2])

Noch deutlicher zeigen die Reaktionen der Quecksilberäthyläthersalze $X\,Hg \cdot CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 \cdot Hg\,X$ den tautomeren Charakter dieser Verbindungen.

---

[1]) K. A. Hofmann und J. Sand, Ber. 33, 1340 (1900) J. Sand 329, 151.

[2]) Weitere Einzelheiten s. Lieb. Ann. 329. 167.

Wirkliche Isomerie wurde bei höheren Gliedern, wie z. B. bei den beiden Quecksilber-trans-terpiniodiden[1]) festgestellt.

Der Unterschied dieser von K. A. Hofmann und J. Sand dargestellten Quecksilberverbindungen von den vorher beschriebenen sauerstofffreien besteht hauptsächlich in ihrer Löslichkeit in Alkalilauge und der leichten Zersetzbarkeit durch Säuren. Die geringe Säurefestigkeit musste mit dem Sauerstoffgehalt dieser Salze zusammenhängen. Eine Erklärung dafür, dass die Quecksilberäthanolsalze schon mit verdünnter Salzsäure Äthylen entwickeln, ist durch die Annahme einer Komplexbildung gegeben.

Betrachtet man aber die Quecksilberolefinverbindungen nur als Substitutionsprodukte aliphatischer Kohlenstoffketten, so muss man annehmen, dass Hg R und OH oder —O— an benachbarten Kohlenstoffatomen mit Säuren Hg R_2 abspaltet, denn eine alkoholische Hydroxylgruppe wird wenigstens durch verdünnte Säuren nicht verändert.

Durch Einwirkung von Propylen auf Merkurisalze wurden je nach den Bedingungen Quecksilberisopropanolsalze und Diquecksilberdiisopropyläthersalze erhalten.

1) $CH_2 \cdot HgX$
$|$
$CH \cdot OH$
$|$
CH_3

2) $CH_2 \cdot HgX$ $\quad$ $CH_2 \cdot HgX$
$|$ $\quad$ $|$
CH —— O —— CH
$|$ $\quad$ $|$
CH_3 $\quad$ CH_3

Betrachtet man diese Körper als komplexe Substanzen, so lässt sich aus ihren Konstitutionsformeln sowohl ihre Zersetzbarkeit durch Säuren, als auch die grosse Neigung zur Bildung von Äthersalzen leicht erklären.

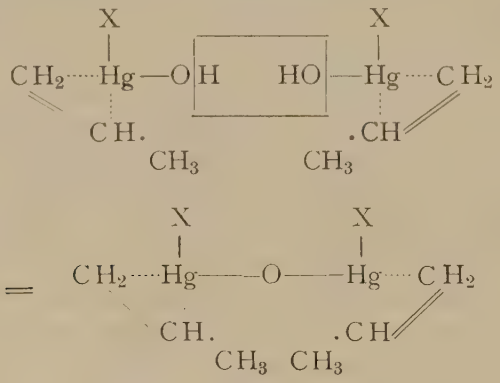
Ia. $\quad$ X
$|$
CH_2 ····· Hg — OH
$\diagdown\!\!\diagdown$ $\vdots$
$CH.$
CH_3

IIa. $\quad$ X $\quad$ X
$|$ $\quad$ $|$
CH_2 ····· Hg —— O —— Hg ····· CH_2
$\diagdown\!\!\diagdown$ $\vdots$ $\quad$ $\vdots$ $\diagup\!\!\diagup$
$CH.$ $\quad$ $.CH$
CH_3 $\quad$ CH_3

[1]) J. Sand u. F. Singer Ber. 35. 3185 (1902).

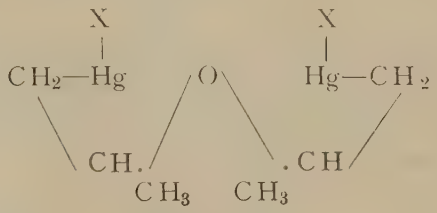
Direkt an Quecksilber gebundenes Hydroxyl spaltet sehr leicht Wasser ab. Daher geht $Hg{<}^{OH}_{OH}$ sofort in HgO oder durch Austritt von Wasser aus mehreren Molekülen $Hg{<}^{OH}_{OH}$ in polymeres Produkt über.

Lässt man 2 Moleküle Quecksilberisopropanolsalz nach Formel Ia aufeinander wirken, so bekommt man das Diquecksilberdiisopropyläthersalz.



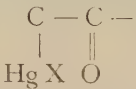
Formel IIa.

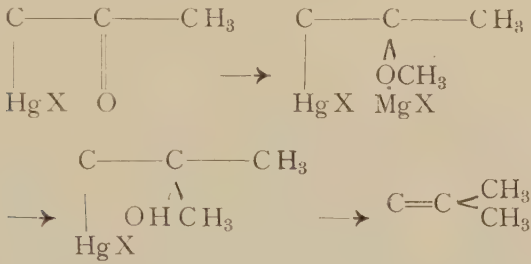
Letzteres kann auch reagieren nach



Formel IIb.

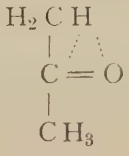
Es wurde nun versucht, unabhängig von der Quecksilbersalzaddition an Kohlenstoff-Kohlenstoffdoppelbindungen auf synthetischem Wege zu Verbindungen zu gelangen, die die HgX-Gruppe und Hydroxylgruppe an benachbarten Kohlenstoffatomen enthielten.

Auch diese Körper mussten dann mit Säuren Olefinderivate und Merkurisalze geben. Um dies Ziel zu erreichen, war ein Quecksilberketon, das die Gruppe  enthielt, notwendig. Dies musste dann mit den Grignard'schen Halogenmagnesiumalkylen reagieren, wie ein gewöhnliches Keton auf folgende Art:

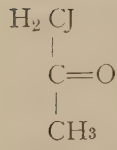


Zur Gewinnung eines derartigen monoquecksilbersubstituierten Ketons wurden verschiedene Wege eingeschlagen.

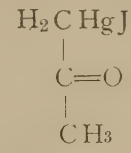
I. Allyljodid $CH_2 = CH - CH_2 J$ reagiert mit metallischem Quecksilber viel leichter als andere Jodide, indem das Additionsprodukt $CH_2 = CH - CH_2 . Hg J$ entsteht. Diese merkwürdige Reaktion lässt sich vielleicht unter Zugrundelegung Thiele'scher Anschauungen dadurch erklären, dass die Doppelbindung des Allyljodides mit ihren Partialvalenzen Affinitätsteile der benachbarten Kohlenstoff-Jodbindung für sich in Anspruch nimmt. Die C—J Bindung wird dadurch gelockert und das Quecksilber kann sich leichter einschieben. Dasselbe wird in Ketonen angenommen, in denen die Doppelbindung der Karbonylgruppe einem benachbarten Wasserstoffatom eine grössere Reaktionsfähigkeit, z. B. zu Kondensationen verleiht.



Es war nun leicht möglich, dass auch im Monojodaceton



das Jod durch die Doppelbindung soweit aufgelockert ist, dass sich Quecksilber leicht einschiebt unter Bildung von



Es entstand aber aus Monojodaceton und metallischem Quecksilber nur 2 Hg J und vielleicht Acetonylaceton $CH_3 — CO — CH_2 — CH_2 — CO — CH_3$, indem die Karbonyldoppelbindung so stark auflockernd wirkt, dass die Bindung der Hg J-Gruppe am Kohlenstoff nicht beständig ist.

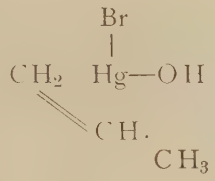
Weniger stark ist der Einfluss der Kohlenstoff-Kohlenstoffdoppelbindung auf die Hg X-Gruppe im Quecksilberallyljodid $CH_2 = CH \cdot CH_2 \cdot Hg\ J$; immerhin scheint dieser Einfluss es zu bewirken, dass Quecksilberallyljodid durch Säuren unter Propylenentwicklung zersetzlich ist.

II. Ein weiterer Weg zum Monoquecksilberaceton schien durch Oxydation der Quecksilberisopropanolsalze $CH_2 \cdot Hg\ X — CH \cdot OH — CH_3$, dargestellt aus Propylen und Merkurisalz, möglich.

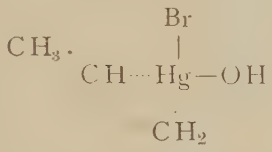
Der Konstitutionsbeweis dieser Verbindungen wurde folgendermassen geführt:

Das Quecksilberisopropanolbromid wurde mit Natriumamalgam reduziert, der entstandene Isopropylalkohol mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu Aceton oxydiert und letzteres als Acetoxim vom Schmp. 60° identifiziert. Es entsteht also bei der Reduktion der Quecksilberisopropanolsalze ausschliesslich Isopropylalkohol und es ist hiermit bewiesen, dass bei der Addition von Merkurisalzen an Propylen die Quecksilbergruppe an das wasserstoffreichere Kohlenstoffatom tritt.

Wenn diese Additionsverbindung vom Kohlenstoffstandpunkte aus demnach als ein Isopropylderivat erscheint, so ist darin schon enthalten, dass die isomere komplexe Verbindung nach der Art

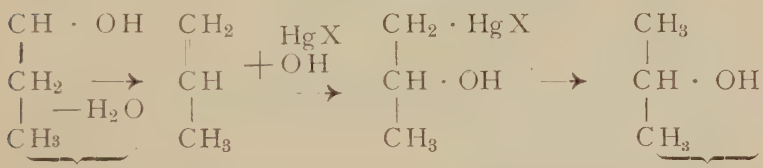


und nicht etwa folgendermassen

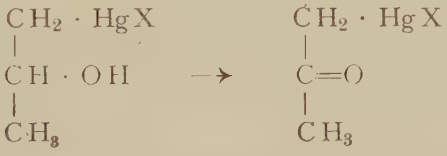


gebaut ist.

Es ist dies auch ein neuer Weg, um vom Normalpropylalkohol über die Quecksilberisopropanolsalze zum Isopropylalkohol zu gelangen.

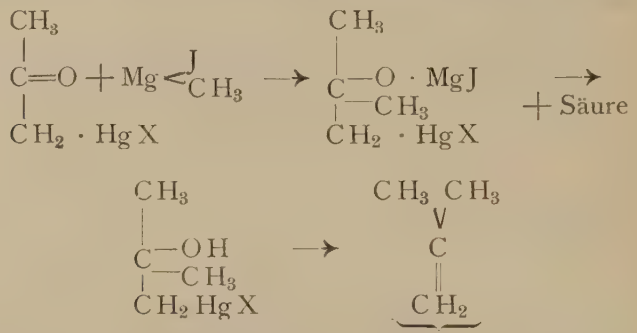


Mehrere Versuche, unter verschiedenen Bedingungen die Quecksilberisopropanolsalze zu Monoquecksilberaceton zu oxydieren, gelangen nicht.



Die grosse Neigung, Sauerstoffkondensationen einzugehen, bewirkte die Bildung hochmolekularer Substanzen.

Bei einem positiven Resultat dieser Versuche wäre durch Behandlung mit dem Grignard'schen Halogenmagnesiumalkyl eine Ueberführung von Propylen in Butylen möglich gewesen.



III. Auch durch direkte Merkurierung von Ketonen wurde das gesuchte Monoquecksilberketon nicht gefunden; jedoch wurden bei dieser Gelegenheit einige neue Reaktionen beobachtet.

Dimroth hatte durch Einwirkung von Merkuriacetat auf aromatische Kohlenwasserstoffe und deren Derivate in der Hitze Quecksilbersubstitutionsprodukte, merkurierte Kohlenwasserstoffe etc. erhalten.

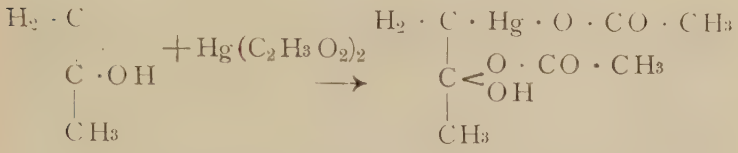
Durch Erhitzen von trockenem Merkuriacetat mit Aceton und Methyläthylketon wurden Substanzen mit ätherartig gebundenem Sauerstoff erhalten, die den Diquecksilberdiisopropyläthersalzen entsprechen.

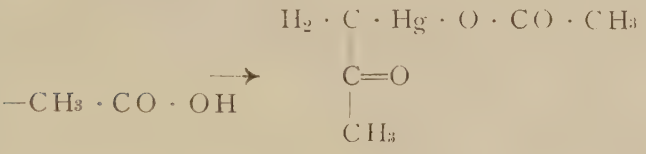
Diese Verbindungen sind scheinbar Substitutionsprodukte der Ketone. Die Zusammensetzung der isolierten Endprodukte zeigt jedoch, dass sich Merkurisalz an die in der Enolform reagierenden Ketone addiert hat.

Erhitzt man trockenes Merkuriacetat mit stark überschüssigem Aceton oder mit Methyläthylketon auf 100°, so entstehen klare Lösungen, die freie Essigsäure und ein Gemenge der bei den Reaktionen gebildeten Quecksilberketonverbindungen enthalten.

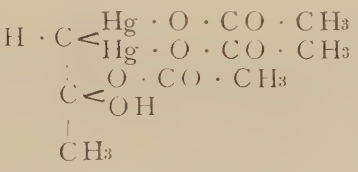
Bei der Einwirkung auf Aceton spielt sich folgender Vorgang ab.

Es addiert sich zunächst ein Molekül Merkuriacetat an die olefinische Doppelbindung der Enolform; unter Abspaltung von Essigsäure entsteht ein monomerkuriertes Aceton





Nach erneuter Enolisierung wird ein zweites Molekül Merkuriacetat addiert und es entsteht

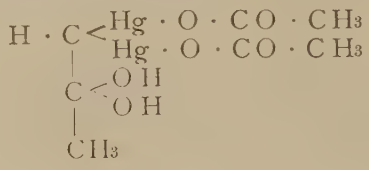


Diese Verbindung ist wahrscheinlich in der klaren Lösung enthalten, die nach dem Erhitzen von Merkuriacetat mit Aceton zurückbleibt.

Bei der weiteren Aufarbeitung wird nun diese Lösung mit wasserhaltigem Alkohol versetzt; es entsteht nach einiger Zeit eine weisse Krystallisation, die sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol, der mit einigen Tropfen Eisessig versetzt ist, reinigen lässt.

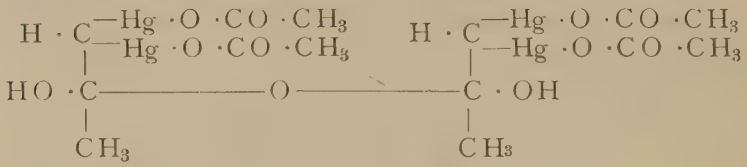
Die Substanz hat einen konstanten Schmelzpunkt von 157° und ihre Zusammensetzung deutet auf folgenden Bildungsvorgang:

Durch Zutritt von Wasser wird das obenerwähnte Diquecksilbersubstituierte Halbacetal zum Teil verseift zum Glykol

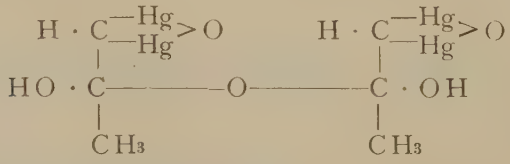


Ehe nun dieses Glykol im eigenen Molekül Wasser abspaltet, wirkt es auf noch unverändertes Halbacetal ein, indem sich aus je einem Halbacetalmolekül und aus einem Molekül des Glykols Essigsäure abspaltet.

Das isolierte Endprodukt vom Schmp. 157° besitzt die Konstitution



Mit verdünnter Kalilauge erhält man aus diesem Tetraacetat das entsprechende Oxyd



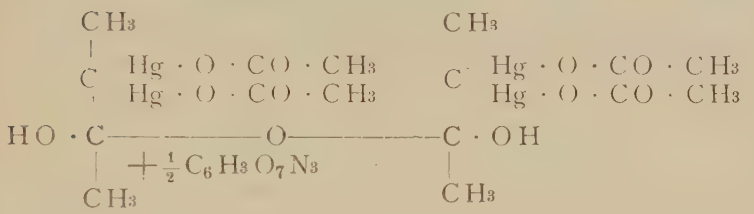
Aus der wässerigen Lösung des Acetates werden mit Ammonoxalat- und mit Kochsalzlösung ein entsprechendes Oxalat und Chlorid gefällt; diese Verbindungen werden sämtlich durch Salzsäure in Aceton und Merkurisalz gespalten.

Die Verbindungen mit einer Karbonylgruppe addieren immer mehr wie 1 Atom Quecksilber auf 1 Molekül Keton.

Ein Oxyd von der Zusammensetzung $C_9 H_{16} O_7 Hg_5$, in welchem 5 Atome Quecksilber auf 3 Moleküle Aceton kommen, wurde unter etwas veränderten Bedingungen erhalten.

Die Einwirkung von Merkuriacetat auf Methyläthylketon verläuft ganz analog. Die nach dem Erhitzen erhaltene Flüssigkeit gibt zwar kein schwerlösliches Acetat, jedoch wird mit alkoholischer Pikrinsäurelösung ein schön krystallisiertes Pikrat gefällt, das durch Lösen in Alkohol und wenig Eisessig und fraktionierendes Fällen mit Äther gereinigt wurde.

Man erhält ein Oxoniumpikrat der Formel:



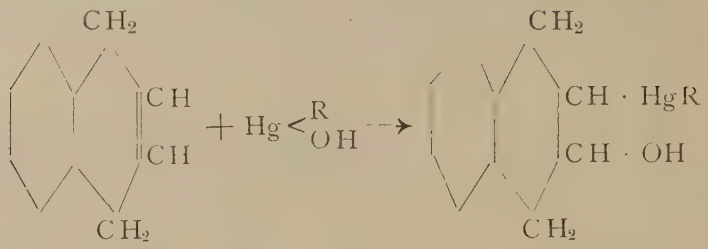
Die Verbindungsfähigkeit dieser Methyläthylketonverbindung, die der oben beschriebenen Acetonverbindung vollkommen gleicht, mit Pikrinsäure, kann wohl nur durch basische Eigenschaften des Brückensauerstoffes erklärt werden.

Dieses Oxoniumpikrat ist ein Beweis für die angenommenen Konstitutionsformeln.

Nachdem, wie im Vorhergehenden erwähnt, die Versuche zur Darstellung des Monoquecksilberacetons gescheitert waren, wurde noch versucht, aus den Additionsprodukten von Merkurisalzen an Dihydronaphthalin durch Oxydation zu einem homologen Monoquecksilberketon zu gelangen.

Aus Dihydronaphtalin und Merkurisalzen erhält man schön krystallisierende Substanzen von konstantem Schmelzpunkt.

Verlauf der Reaktion:



Das Acetat bildet sich schon beim Schütteln einer Lösung von Dihydronaphtalin in Äther mit wässeriger Merkuriacetatlösung.

Aus dem Acetat wurden noch durch Umsetzung mit Halogenalkali das Bromid und Jodid dargestellt.

Experimenteller Teil.

I.

Pentamminnitrosokobaltsalze.

Leitet man reines Stickoxydgas bei Luftabschluss in ammoniakalische Kobaltosalzlösungen, so entstehen die zwei scharf von einander verschiedenen Salzreihen von der analytischen Zusammensetzung $Co\,(NO)\,(NH_3)_5\,X_2$.

Da man zur Reindarstellung dieser Substanzen in einer Wasserstoffatmosphäre arbeiten muss, so wurde folgender Apparat angewandt:

Eine Saugflasche ist mit einem Gummistopfen verschlossen, durch dessen Bohrungen zwei genügend weite Glasrohre bis auf den Boden des Gefässes gehen. Saugrohr und äussere Glasrohrenden sind durch Gummischläuche und Klemmschrauben verschliessbar.

Das Stickoxyd wurde in einem Kipp'schen Apparat aus Kupferblech und Salpetersäure entwickelt und mit Natronlauge und konzentrierter Schwefelsäure gewaschen.

Der angewandte Wasserstoff musste vollkommen luftfrei sein, um die Bildung von Stickdioxyd zu vermeiden; wurde mit alkalischer Permanganatlösung und konzentrierter Schwefelsäure gewaschen.

Die Luft wurde nun aus der Flasche mit Wasserstoff verdrängt, dann zuerst die Saugrohrklemme und schliesslich auch die des zweiten Gaszuleitungsrohres verschlossen.

Die den Wasserstoffstrom regulierende Klemmschraube bleibt geöffnet.

Man lüftet nun den Gummistopfen mit den Glasrohren soweit, dass man den Hals eines Trichters einführen kann, durch den man die bei Luftabschluss bereitete ammoniakalische Kobaltosalzlösung rasch einfiltriert. Man setzt dann den Gummistopfen wieder fest und öffnet die Klemmschraube des zweiten Gaszuleitungsrohres, bis das ganze Rohr mit Flüssigkeit gefüllt ist. Der Stickoxydapparat wird, wenn das Gas in den Waschflaschen vollkommen farblos erscheint, mit der noch verschlossenen zweiten Glasröhre verbunden.

Nach Öffnen der Saugrohrklemme geht der Wasserstoffstrom wieder durch den Apparat und dann lässt man auch das reine Stickoxydgas durch Öffnen der zweiten Glasrohrklemme zutreten.

Nach einiger Zeit kann man die Saugrohrklemme schliessen und die Wasserstoffzufuhr absperren.

Das Stickoxyd wird so schnell von der Kobaltlösung absorbiert, dass ein sehr kräftiger Stickoxydstrom, besonders beim Umschütteln der Flüssigkeit, in die luftdicht verschlossene Saugflasche dringt. Das Ende der Reaktion ist so leicht zu erkennen. Man öffnet zuerst die Wasserstoffklemme, dann das Saugrohr und unterbricht den Stickoxydstrom. Wenn dann das Stickoxydgas durch den Wasserstoff vollkommen verdrängt ist, kann man die Saugflasche ohne Gefahr öffnen und auch bei Luftzutritt weiter arbeiten.

Schwarze Reihe der Pentamminnitrosokobaltsalze.

Schwarzes Pentamminnitrosokobaltchlorid.

$$Cl_2\ \overset{II}{Co}[\cdots(O=N)(NH_3)_5]$$

$$Cl_2\ \overset{II}{Co}[\cdots(O=N)(NH_3)_5]$$

Man löst 17 g krystallisiertes Kobaltchlorid in 25 g Wasser und giesst die Lösung in 85 g konzentriertes Ammoniakwasser (25prozentig) ein. Nach Vereinigung der beiden siedenden Lösungen, kocht man die Flüssigkeit noch einen Moment auf, verschliesst den Kolben mit einem Gummistopfen luftdicht und lässt mehrere Stunden lang stehen. Die Lösung wird dann in die Saugflasche filtriert und bei gewöhnlicher Temperatur auf die im Vorhergehenden beschriebene Weise mit Stickoxydgas gesättigt.

Die rot gefärbte Lösung färbt sich sofort rein schwarz und nach wenigen Minuten scheiden sich sehr schöne, glänzend schwarze Krystalle ab. Sie werden nach einer halben Stunde abgesaugt, mit kaltem konzentriertem Ammoniak ausgewaschen und im Vakuum in einer Ammoniakatmosphäre getrocknet.

Analyse:

I 0,1583 g geben 0,099 Co SO_4
0,1064 g „ 34 ccm N bei 20° u. 714 mm Druck
0,188 g „ 0,2188 Ag Cl
II 0,1078 g „ 0,0686 Co SO_4
0,1696 g „ 53 ccm N bei 17° u. 721 mm Druck.

Berechnet für		Gefunden	
$Co_2 (N_2 O_2) (NH_3)_{10} Cl_4$		I	II
Co:	24,08	24,04	24,20
N:	34,28	34,00	34,20
Cl:	28,98	28,79	—

Die oben angeführte Konstitutionsformel dieses Chlorides ergibt sich aus seinem Verhalten gegen Wasser und verdünnte Säuren, indem der sechste Teil des Gesamtstickstoffes als reines Stickoxyd entwickelt wird und in der Lösung sich nur Kobaltosalz befindet.

0,1706 g Substanz wurden im Kohlensäurestrome mit verdünnter Salzsäure zersetzt; im Azotometer wurden 10 ccm (bei 17° unter 716 mm Druck) reines Stickoxyd aufgefangen.

Man findet also, dass 4,2 % Stickstoff als Stickoxyd in Freiheit gesetzt werden. Ein Sechstel des nach Dumas gefundenen Stickstoffes ist 5,6 % Stickgas.

Die Differenz im Stickoxyd rührt vielleicht daher, dass durch die Säure ein Teil des schwarzen Chlorides in die isomere rote, mit Säuren nicht zersetzliche Form umgelagert wird. Damit stimmt überein, dass beim Uebergiessen des schwarzen Chlorides mit verdünnten Säuren zuweilen ein sehr kleiner Teil als rotes Pulver ungelöst bleibt. In trockenem Zustande lagert sich das schwarze Chlorid erst nach Monaten allmählich in die rote Form um. Viel rascher tritt dieser Uebergang in die isomere Form bei dem analog zusammengesetzten schwarzen Nitrat ein.

Schwarzes Pentamminnitrosokobaltnitrat.

$$(NO_3)_2\ Co[\cdots(O=N)(NH_3)_5]$$
$$\vdots$$
$$(NO_3)_2\ Co[\cdots(O=N)(NH_3)_5]$$

Man löst 20 g krystallisiertes Kobaltnitrat in 25 g siedendem Wasser und giesst die siedende Lösung in 85 g konzentriertes Ammoniak. Die Lösung wird luftdicht verschlossen und nach einigen Stunden unter Eiskühlung mit Stickoxydgas gesättigt.

Nach einigen Minuten scheiden sich glänzend schwarze Krystalle ab, die mit konzentriertem Ammoniak gewaschen und im Vakuum über Ätzkali-Chloramnon getrocknet werden.

Das frisch bereitete schwarze Nitrat entwickelt beim Übergiessen mit Wasser oder verdünnten Säuren unter stürmischem Aufbrausen Stickoxydgas. Eine Analyse dieses Körpers war jedoch nicht möglich, da er bereits nach wenigen Stunden im Vakuumexsiccator sich vollständig in die isomere rote Form umgelagert hatte. Dieses rote Nitrat entwickelt mit Wasser oder verdünnten Säuren keine Spur von Stickoxydgas.

Rote Reihe der Pentamminnitrosokobalt-Salze.

Rotes Pentamminnitrosokobaltnitrat.

$$Co_2\ (N_2\ O_2)\ (NH_3)_{10}\ (NO_3)_4 + 1.\ H_2O.$$

Eine Darstellung dieses roten Pentamminnitrosokobaltnitrates durch Umlagerung des schwarzen Nitrates habe ich bereits oben erwähnt. Ganz rein stellt man das rote Nitrat folgendermassen dar:

Man löst 20 g krystallisiertes Kobaltnitrat in 25 g siedendem Wasser, giesst die Lösung siedend heiss in 85 g konzentriertes Ammoniak ein. Der Kolben wird luftdicht verschlossen mehrere Stunden stehen gelassen, die Lösung in die Saugflasche filtriert und bei Zimmertemperatur mit Stickoxyd gesättigt.

Die rote Lösung färbt sich auch hier zuerst schwarz und es tritt Abscheidung von schwarzen Krystallen ein. Setzt man das Einleiten von Stickoxyd unter öfterem Umschütteln des Kolbens fort, so färbt sich die Flüssigkeit nach und nach dunkelrot und nach einer halben Stunde ungefähr hat sich eine reichliche Menge von schönen rot gefärbten Krystallen abgesetzt. Die schwarzen Krystalle sind unterdessen auch in ein rotes Krystallpulver zerfallen.

Man saugt nach einer Stunde den Körper ab, wäscht ihn mit konzentriertem Ammoniak, Alkohol und Äther aus und trocknet auf Thon an der Luft. Dieses Nitrat lässt sich unverändert aus kochendem Wasser umkrystallisieren.

Die Ausbeute aus 80 g Kobaltnitrat beträgt 12,5 g rotes Nitrat.

Zu den Analysen wurde teils das direkt aus verschiedenen Darstellungen erhaltene lufttrockene Material, teils ein aus siedendem Wasser umkrystallisiertes Präparat verwendet.

Das Nitrat hat die Konstitution

$$\text{I}\quad \begin{array}{l} (NO_3)_2\overset{III}{Co}[-(N=O)(NH_3)_5] \\ \qquad\qquad\quad \| \\ (NO_3)_2\overset{III}{Co}[-(N=O)(NH_3)_5] \end{array} + 1 \cdot H_2O$$

oder

$$\text{II}\quad \begin{array}{l} (NO_3)_2\overset{III}{Co}[-(O-N)(NH_3)_5] \\ \qquad\qquad\quad \| \\ (NO_3)_2\overset{III}{Co}[-(O-N)(NH_3)_5] \end{array} + 1 \cdot H_2O$$

Konstitution II ist, wie in dem theoretischen Teil angeführt wurde, die weniger wahrscheinliche.

Analyse:

0,2042 g	geben	0,1040 $Co\,SO_4$
0,0664 g	„	0,0334 $Co\,SO_4$
0,0882 g	„	0,023 $Co_3\,O_4$
0,0646 g	„	0,0327 $Co\,SO_4$
0,1475 g	„	49,4 ccm N bei 19° u. 715 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden			
	$Co_2\,(N_2\,O_2)\,(NH_3)_{10}\,(NO_3)_4 + 1 \cdot H_2O$	I.	II.	III.	IV.
Co:	19,22	19,35	19,14	19,15	19,25
N:	36,48	36,30	—	—	—

Das rote Nitrat ist nicht leicht, aber vollkommen in Wasser löslich, leicht in verdünnter Salzsäure. Das Molekül Wasser entweicht im Vakuum über Schwefelsäure nach längerer Zeit vollkommen.

Die tiefrot gefärbte wässerige Lösung des Nitrates zeigt sehr charakteristische Reaktionen, deren wesentlichste in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind:

Wässerige Lösungen von:	Rotes Pentamminnitrosokobaltnitrat gelöst in Wasser:	
Ammoniumoxalat	keine Fällung (Unterschied von Xanthosalzen!)	
verdünnte Salzsäure	keine Fällung „	
Quecksilberchlorid	„ „	
Ferricyankalium	„ „	
Silbernitrat	braunsichtig gelbe Nadeln	nach einigen Stunden
Bleinitrat	gelbe Nadeln	nach einigen Stunden
Konzentrierte Jodkaliumlösung	braunrote Nadeln	nach einigen Stunden
verdünnte Schwefelsäure	hellrote glänzende Blättchen	sofort
Chloroplatinsäure	gelbe, glänzende Krystallflitter	sofort
Ferricyankalium	braungelbe amorphe Fällung	sofort
Kieselflusssäure	amorphe Fällung	sofort
Kaliumchromat	rein gelbe Fällung	sofort
Kaliumdichromat	rein gelbe Fällung	sofort
Verdünnte Salpetersäure	rosarote glänzente Blättchen	sofort
Überchlorsäure	gelbrote Fällung	sofort

Im folgenden sollen einige dieser Fällungsreaktionen näher beschrieben werden:

$$Co_2 (N_2 O_2) (NH_3)_{10} (NO_3)_4 + Ag NO_3.$$

Dieses Doppelsalz erhält man, wenn man eine konzentrierte wässerige Lösung des roten Nitrates mit Silbernitratlösung vereinigt. Nach einigen Sekunden krystallisieren braunstichig gelbe feine Nadeln aus, die mit silbernitrathaltigem Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen werden.

Analyse:

0,1172 g geben 0,0242 Ag Cl.

Berechnet für		Gefunden
$Co_2 (N_2 O_2) (NH_3)_{10} (NO_3)_4 + Ag NO_3$		
Ag:	14,10	14,33

In dem roten Nitrat ist das eine Molekül Krystallwasser durch ein Molekül Silbernitrat ersetzt worden. Dies dient als Beweis für die Annahme, dass in einem Molekül des Nitrates zwei Atome Kobalt vorhanden sind.

$$Co_2 (N_2 O_2) (NH_3)_{10} (NO_3)_4 + \tfrac{1}{2} Pb (NO_3)_2.$$

Diese Doppelverbindung mit Bleinitrat erhält man, indem zu der wässerigen Lösung des roten Nitrates neutrales Bleinitrat hinzugefügt wird. Nach einigen Sekunden scheiden sich glänzende gelbrote Nadeln aus.

Analyse:

0,2062 g geben 0,08 05 Co SO_4 u. 0,0438 Pb SO_4

Berechnet für		Gefunden
$Co_2 (N_2 O_2) (NH_3)_{10} (NO_3)_4 + \frac{1}{2} Pb (NO_3)_2$		
Co:	15,49	14,8
Pb:	13,59	14,03

Da bei der Analyse zuerst Kobaltsulfat und Bleisulfat zusammengewogen wurden, so übertrug sich der Fehler bei der Bleibestimmung mit umgekehrtem Vorzeichen auf die Kobaltzahl.

Eine sehr merkwürdige Reaktion ist es, dass sich das rote Pentamminnitrosokobaltnitrat und ein analoges später zu beschreibendes Sulfat mit Mineralsäuren zu Salzen verbinden, die durch Wasser nicht zersetzt werden.

Die Mineralsäuren reagieren mit den roten Nitrososalzen unter Kondensation und Wasseraustritt.

Nach genaueren Analysen haben die Kondensationsprodukte die Formeln

$[Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(NO_3)_4 + 2 \cdot HNO_3] - 1 \cdot H_2O$

$[Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(ClO_4)_4 + 2 \cdot HNO_3] - 1 \cdot H_2O$

$[Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(NO_3)_4 + 1 \cdot H_2SO_4] - 1 \cdot H_2O$

$[Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(NO_3)_4 + 2 \cdot HJ] - 1 \cdot H_2O$

$[Co_2(N_2O_2)(NH_3)_9H_2O(C_2O_4H)_4 + 1 \cdot C_2O_4H_2] - 1 \cdot H_2O$

Die Zusammensetzung dieser Salze ist ganz anders als die einiger sogenannter „übersaurer" Kobaltiamminsalze, die man gelegentlich in der Litteratur beschrieben findet.

Die Annahme, dass diese Kondensation mit Säuren eine Reaktion der Bisnitrosogruppe ist, wurde bereits im theoretischen Teile durch mehrere angeführte Gründe befestigt. Das in dem roten Pentamminnitrosokobaltnitrat und dem analogen Sulfat enthaltene eine Molekül „Krystallwasser" entweicht erst beim Trocknen der Salze im Vakuum über Schwefelsäure sehr langsam. Man nimmt daher an, dass dieses an der Bisnitrosogruppe gebundene Molekül Wasser mit zwei Molekülen einbasischer Mineralsäure etwa in folgender Weise reagiert:

$$(NO_3)_2Co[-(N=O)(NH_3)_5] + 2 \cdot HX = 2 \cdot H_2O$$

$$(NO_3)_2Co\left[-\left(N\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right)(NH_3)_5\right]$$

$$(NO_3)_2Co[-(N=O)(NH_3)_5] + (NO_3)_2Co\left[-\left(N\begin{matrix}X\\X\end{matrix}\right)(NH_3)_5\right]$$

Löst man 1 g des reinen roten Pentamminnitrosokobaltnitrates in Wasser und gibt zu der Lösung 20 % Salpetersäure, so fallen sofort sehr schöne glänzende Blättchen aus, bis innerhalb kurzer Zeit die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Farbe dieses Nitrates ist ein etwas helleres Rot,

als das des Ausgangsnitrates. Der Körper wird mit verdünnter Salpetersäure, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet:

Analyse:

I 0,1011 g geben 0,0441 Co SO_4
0,079 g „ 26,0 ccm N bei 18,5° u. 716 mm Druck
II 0,111 g „ 0,0484 Co SO_4.

Berechnet für $[Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(NO_3)_4 + 2 \cdot HNO_3] - 1\,H_2O$		Gefunden I	II
Co:	13,82	13,80	14,10
N:	22,95	22,33	—

Eine analoge Perchlorat-Salpetersäureverbindung erhält man, wenn man die rote wässerige Lösung des ursprünglichen Nitrates mit einer wässerigen Lösung von Überchlorsäure versetzt. Die schön krystallisierte, blassrotgelbe Fällung wird mit überchlorsäurehaltigem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und auf Thon an der Luft getrocknet.

Analyse:

I 0,1192 g geben 0,0432 Co SO_4
0,1146 g „ 23,6 ccm N bei 20 ° u. 721 mm Druck
II 0,0762 g „ 0,0284 Co SO_4

Berechnet für $[Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}ClO_4)_4 + 2 \cdot HNO_3] - 1 \cdot H_2O$		II	I
Co	13,82	13,80	14,10
N	22,95	22,33	—

Fügt man zu einer wässerigen Lösung des roten Pentamminnitrosokobaltnitrates eine zweiprozentige Lösung von Jodkalium, so entsteht keine Fällung. Gibt man nun zu diesem

Gemisch 20prozentige Salpetersäure, so fällt eine Salpetersäureiodidverbindung in schönen braungelben Kryställchen aus. Man wäscht mit verdünnter Salpetersäure, Alkohol und Äther aus und trocknet.

Analyse:

0,063 g geben 0,0242 $CoSO_4$
0,0908 g „ 22,9 ccm N bei 21° u. 724 mm Druck

Berechnet für $[Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(NO_3)_4 + 2\,HJ] - 1 \cdot H_2O$		Gefunden
Co:	14,15	14,60
N:	26,98	27,24

Versetzt man die wässerige Lösung des roten Nitrates mit einer sehr konzentrierten Jodkaliumlösung, so scheidet sich ein roter, schön krystallisierter Körper ab.

Die Reindarstellung dieser Verbindung erscheint schwierig, da die Substanz in Wasser sehr leicht löslich ist. Die Analysenzahlen stimmen daher nur annähernd auf die Formel $Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(NO_3)_2J_2 + KJ$.

0,1806 g geben 36,5 ccm N bei 20° u. 719 mm Druck
0,1370 g „ 0,1104 Ag J (nach Carius).

Berechnet		Gefunden
N:	21,07	21,80
J:	42,70	43,50
K:	4,3	3,8

Kobaltsulfat und Kaliumsulfat wurden aus der gefundenen Menge Sulfat berechnet. Erwärmt man die wässerige Lösung dieses Jodides mit überschüssiger Silbernitratlösung nur schwach auf dem Wasserbad, so wird fast momentan schwarzes metallisches Silber ausgeschieden. Mit verdünnter Salpetersäure verschwindet die Trübung und grüngelbes Jodsilber bleibt zurück. Diese Reduktion tritt wahrscheinlich durch den Einfluss der Nitrosogruppe auf.

Interessant ist ein Uebergang des Pentamminnitrosokobaltnitrates in Pentamminnitritokobaltnitrat (Xanthonitrat).

Eine mit Stickoxyd gesättigte ammoniakalische Kobaltnitratlösung, die von der ersten Krystallisation abfiltriert worden war, wurde, mit Alkohol versetzt und lose verstopft, mehrere Wochen sich selbst überlassen. Dann saugt man ab und behandelt den Rückstand mit viel kaltem Wasser. Dabei hinterbleibt eine schwer lösliche, rein gelbe Substanz, die alle Reaktionen der Xanthosalze zeigt. Dieser Rückstand wurde aus Wasser umkrystallisiert.

Man erhält schöne, glänzende gelbe Krystalle von Xanthonitrat:

$$Co\,[(NO_2)\ \ (NH_3)_5]\ \ (NO_3)_2.$$

Analyse:

0,0865 g geben 29,2 ccm N bei 22° u. 716 mm Druck
0,2608 g „ 0,1302 Co SO_4

	Berechnet	Gefunden
N:	35,35	35,70
Co:	18,77	18,9

Uebergiesst man das rote Pentamminnitrosokobaltnitrat mit 68prozentiger kalter Salpetersäure, so entstehen zunächst die glänzenden Blättchen der Säureverbindung

$$Co_2\,[N_2O\,(NO_3)_2]\,(NH_3)_{10}\,(NO_3)_4,$$

die sich nach kurzer Zeit in ein violettrotes Pulver von Pentamminnitratokobaltnitrat

$$Co\,[(NO_3)\ (NH_3)_5]\ (NO_3)_2$$

verwandeln.

Es entweicht bei dieser Reaktion kein Stickoxdulgas. Das salpetersaure Filtrat von dem Purpureosalz enthält also die den beiden Komplexen zugrunde liegende Säure $N_2O_2H_2$.

Analyse:

0,2148 g geben 0,1018 Co SO_4

	Berechnet für Co $(NH_3)_5$ $(NO_3)_3$	Gefunden
Co:	17,88	18,04

Es sei noch erwähnt, dass bei der Darstellung des roten Pentamminnitrosokobaltnitrates grosse Mengen eines ammoniakalischen Filtrates abfallen. Die Aufarbeitung dieser Flüssigkeit wurde nicht mehr in Angriff genommen; sie enthält unter anderem wahrscheinlich das Salz

$$(NO_3)Co[-(N=O)(NH_3)_5]$$

$$(NO_3)_2Co[-(N=O)(NH_3)_4 \cdot H_2O$$

wie aus dem folgendem Abschnitt ersichtlich ist.

Rotes Pentamminnitrosokobaltsulfat.

$$\begin{matrix} {}^{III} & & {}^{III} \\ SO_4Co[-(N=O)NH_3)_5] & & SO_4Co[-(N=O)(NH_3)_5] \\ {}^{III} \quad \| & + & {}^{III} \quad \| \\ SO_4Co[-(N=O)NH_3)_5] & & SO_4Co[-(N=O)(NH_3)_4 \cdot H_2O_2] \end{matrix}$$

$$+ 2H_2O$$

Man löst 20 g krystallisiertes Kobaltsulfat in 25 g siedendem Wasser und giesst die siedende Lösung in 85 g konzentriertes Ammoniak. Die nach fünf Stunden filtrierte Lösung wird nach der bekannten Methode mit Stickoxyd gesättigt. Auch hier färbt sich die anfangs weinrote Lösung zuerst schwarz, dann dunkelrot; es scheidet sich ein dunkelrotes Krystallpulver ab, das mit konzentriertem Ammoniak gewaschen und lufttrocken analysiert wird.

Die Ausbeute aus 80 g Kobaltsulfat (die ungefähr äquivalent sind 80 g Kobaltnitrat) ist 25 g rotes Pentamminnitrosokobaltsulfat. Aus 80 g Kobaltnitrat wurden stets nur 12,5 rotes Nitrat gewonnen. Die Ausbeute beträgt also das Doppelte der Nitratausbeute.

Das Sulfat ist etwas dunkler rot gefärbt wie das rote Nitrosonitrat. Es hat sich nun gezeigt, dass auch die analytische Zusammensetzung des roten Sulfates eine kleine Verschiedenheit von der des roten Nitrates aufweist.

Die Ausbeuteverhältnisse deuten schon darauf hin, dass das rote Sulfat aus zwei Komponenten bestehen muss. Nach den

Stickstoffbestimmungen ist das rote Sulfat eine Doppelverbindung der Zusammensetzung

$$SO_4Co[-(N=O)(NH_3)_5]\quad SO_4Co[-(N=O)(NH_3)_5]$$
$$\|\qquad\qquad +\qquad\qquad \|$$
$$SO_4Co[-(N=O)(NH_3)_5]\quad SO_4Co[-(N=O)(NH_3)_4\cdot H_2O]$$
$$+\ 2\,H_2O$$

Analyse des lufttrockenen Sulfates:

I 0,235 g geben 0,1306 Co SO_4
0,1057 g „ 27,8 ccm N bei 19° u. 721 mm Druck
0,1724 g „ 0,1467 Ba SO_4 (nach Carius)
II 0,1358 g „ 0,0754 Co SO_4

	Berechnet für $Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(SO_4)_2$; $Co_4(N_2O_2)_2(NH_3)_{19}H_2O$ + 1 H_2O	$(SO_4)_4$ + 2 · H_2O
Co:	21,14	21,17
N:	30,10	28,83
S:	11,47	11,46

	Gefunden I	II
Co	21,15	21,13
N	28,65	—
S	11,68	—

Das lufttrockene Sulfat wurde erst nach dreitägigem Liegen im Vakuum über Schwefelsäure gewichtskonstant. Die Analyse dieses vakuumtrockenen Sulfates gab folgendes Resultat:

0,1772 g geben 0,1018 Co SO_4
0,1058 g „ 29 ccm N bei 19° u. 713 mm Druck.

	Berechnet für $Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(SO_4)_2$;	$Co_4(N_2O_2)_2(NH_3)_{19}H_2O(SO)_4$
Co:	21,86	21,83
N:	31,11	29,78

	Gefunden
Co:	21,85
N:	29,52

Die beiden roten Sulfate lösten sich sehr schwer in Wasser und konzentriertem Ammoniak, spielend leicht aber in verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure und Alkalilauge zu tiefroten Flüssigkeiten. Das rote Pentamminnitrosokobaltsulfat besteht also aus zwei Komponenten, deren Derivate man auf folgendem Wege erhält:

Man löst das lufttrockene rote Sulfat in 20prozentiger Schwefelsäure und gibt zu der tiefroten Lösung 20prozentige Salpetersäure. Es entstehen sofort hellrosarote flittrige Kryställchen, die mit verdünnter Salpetersäure, Alkohol und Äther gewaschen werden.

Die Substanz ist das Kondensationsprodukt:

$$[Co_2\ (N_2\ O_2)\ (N\ H_3)_{10}\ (N\ O_3)_4 + 1 \cdot H_2\ SO_4] - 1 \cdot H_2O$$

I 0,0944 g geben 0,0436 Co SO_4
0,1022 g „ 31,2 ccm N bei 19° u. 713 mm Druck
II 0,0909 g „ 27,8 ccm N bei 18° u. 721 mm Druck.

Berechnet für		Gefunden	
$Co_2\ (N_2O \cdot SO_4)\ (NH_3)_{10}\ (NO_3)_4$		I	II
Co:	17,45	17,58	—
N:	33,13	32,88	33,33

Beim Behandeln des gemischten roten Sulfates entsteht in Form eines sauren Oxalates das Oxalsäurekondensationsprodukt der zweiten Komponente. Uebergiesst man das rote Sulfat mit einer wässerigen Lösung von Oxalsäure, so entsteht zunächst eine klare tiefrote Lösung. Man filtriert schnell von dem noch Ungelösten ab. Aus dem Filtrate krystallisieren dann nach wenigen Minuten sehr schöne, centrisch vereinigte prismatische Nadeln in grosser Menge aus. Die hellroten Krystalle werden mit verdünnter Oxalsäure, Alkohol und Äther gewaschen.

Das Salz hat die Zusammensetzung

$$Co[-(N = O)(NH_3)_5]\begin{matrix} -O \cdot CO - COOH \\ -O \cdot CO - COOH \end{matrix}$$

$$\|$$

$$Co[-(N\begin{matrix} -O \cdot CO \\ | \\ O \cdot CO \end{matrix})(NH_3)_4 \cdot H_2O]\begin{matrix} -O \cdot CO - COOH \\ -O \cdot CO - COOH \end{matrix}$$

0,1092 g geben 0,039 Co SO_4
0,1228 g „ 19,5 ccm N bei 17° u. 722 mm Druck
0,171 g „ 0,0894 CO_2 und 0,0716 H_2O.

Berechnet für $Co_2 (N_2O \cdot C_2O_4) (NH_3)_9 (H_2O) (C_2O_4H)_4$.	Gefunden
Co: 13,40	13,59
N : 17,50	17,39
C : 13,6	14,21
H : 3,8	4,6

Wenn man nun das Filtrat von dieser Krystallisation mit Alkohol versetzt, so scheidet sich ein purpurrotes Salz ab, das aus der wirklichen Pentamminkomponente folgendermassen entsteht:

Bei der Einwirkung von Oxalsäure auf das ursprüngliche Sulfat muss Schwefelsäure in Freiheit gesetzt werden. Diese Schwefelsäure verdrängt aus Pentamminnitrosokobaltsulfat die komplex gebundene Säure $N_2O_2H_2$ und das entstehende Pentamminsulfatokobaltsulfat verbindet sich mit Oxalsäure zu einem übersauren Salze der Zusammensetzung:

$$(SO_4)\begin{cases} Co[(SO_4)(NH_3)_5] \\ Co[(SO_4)(NH_3)_5] \end{cases} + \tfrac{1}{2} C_2O_4H_2$$

Die Analyse des mit Alkohol gefällten purpurroten Sulfates ergab:

0,1124 g gaben 0,057 Co SO_4
0,0994 g „ 20,6 ccm N bei 20° und 719 mm Druck
0,1258 g „ 0,0088 CO_2 und 0,064 H_2O.

Berechnet	Gefunden
Co: 19,14	19,20
N : 22,54	22,38
C : 1,94	1,91
H : 5,00	5,70

In diesem Sulfat lässt sich die Schwefelsäure mit Chlorbaryum durch sofortige Bildung eines weissen Niederschlages nachweisen. Das erste saure Oxalat gibt mit Chlorbaryum in salzsaurer Lösung nicht die geringste Trübung.

Löst man das ursprüngliche aus Stickoxyd und ammoniakalischer Kobaltsulfatlösung bereitete rote Sulfat in rauchender Salzsäure, so scheidet sich aus der anfangs dunkelrot gefärbten Lösung nach kurzer Zeit ein purpurroter Niederschlag von Chloropurpureochlorid $Cl_2 Co [(NH_3)_5 Cl]$ ab.

Analyse:

0,0959 g geben 24,6 ccm N bei 20° und 715,5 mm Druck
0,3590 g „ 0,2162 $Co SO_4$

Berechnet für	Gefunden
$Co (NH_3)_5 Cl_3$	
Co: 23,6	23,33
N: 28,00	27,5

Es wird also durch starke Salzsäure die komplex gebundene Stickstoffsäure ausgetrieben.

Einen ähnlichen Vorgang beobachtet man, wenn man das rote Sulfat mit konzentrierter Schwefelsäure übergiesst. Auch dann wird die komplex gebundene, aus Stickoxyd durch Synthese entstandene Säure $N_2 O_2 H_2$ in Freiheit gesetzt, die aber durch die wasserentziehende Wirkung der Schwefelsäure in Stickoxydul und Wasser zerfällt.

0,3546 rotes, vakuumtrockenes Sulfat gaben mit konzentrierter Schwefelsäure im Kohlensäurestrome bei gewöhnlicher Temperatur: 15,0 ccm Stickoxydul bei 19,5° und 711 mm Druck.

Berechnet für	Gefunden
$Co_4 (N_2 O_2)_2 (NH_3)_{10} H_2O (SO_4)_4$	
$N_2 O$: 8,14	7,12

Die Differenz erklärt sich wohl durch die beträchtliche Löslichkeit des Stickoxyduls in der Azotometersperrflüssigkeit. Das gewonnene Gas wurde als Stickoxydul identifiziert.

Dass aus diesem roten Sulfat durch Schwefelsäure quantitativ ein Sechstel des Gesamtstickstoffes als Stickoxydul abgespalten wird, beweist die Annahme, dass die roten Salze Derivate einer komplex gebundenen Säure von der Zusammensetzung der untersalpetrigen Säure mit dreiwertigem Kobalt sind.

Die nach dem Entweichen des Stickoxyduls zurückgebliebene rote Lösung enthält das Kobaltpentamminsalz Sulfatopurpureosulfat $(SO_4)\,Co\left[\frac{SO_4}{2}(NH_3)_5\right]$.

Mit Salzsäure lässt sich aus dieser schwefelsauren Lösung Chloropurpureosalz $Co\,[(NH_3)_5\,Cl]\,X_2$ isolieren.

Die Reaktionen des roten Sulfates und die des schwarzen Chlorides sind also grundverschieden.

Die roten Salze sind in Wasser und verdünnten Säuren unzersetzt löslich. Das Sulfat und auch das Nitrat geben mit konzentrierter Schwefelsäure Stickoxydulgas und Kobaltpentamminsalz.

Das schwarze Chlorid wird durch Wasser und verdünnte Säuren vollkommen zersetzt, indem reines Stickoxydgas frei wird. Die zurückbleibende mineralsaure Lösung enthält Kobaltosalz.

Die Isolierung der den roten Salzen zugrunde liegenden Säure $N_2O_2H_2$, deren Konstitution wahrscheinlich, wie in der Einleitung schon erwähnt, $\begin{matrix} H-N=O \\ \| \\ H-N=O \end{matrix}$ ist, konnte nicht mehr ausgeführt werden.

Anhang.

Ia.

Einige komplexe Nickelverbindungen.

Versetzt man eine konzentrierte wässerige Lösung eines Nickelsalzes mit überschüssigem Rhodanammon, so färbt sich die Lösung etwas dunkler grün und die entstandene Nickelrhodanverbindung lässt sich mit Amylalkohol aus der wässerigen Lösung ausschütteln.

Ebenso kann man einer mit überschüssigem Rhodanammon versetzten wässerigen Lösung eines Kobaltosalzes durch Ausschütteln mit Amylalkohol die tiefblau gefärbte Verbindung $Co(SCN)_4(NH_4)_2$ entziehen.

Rosenheim und Cohn[1]) haben sicher nachgewiesen, dass in der tiefblau gefärbten Lösung sich das komplexe Salz Kobaltoammoniumrhodanid $Co[(SCN)_4](NH_4)_2 + 4 \cdot H_2O$ befindet.

Bei der Elektrolyse dieser Verbindung wandert das Kobalt als komplexes Anion $Co(SCN)_4$ an die Anode.

Der Komplex $Co(SCN)_4$ ist allerdings nur in konzentrierter wässeriger Lösung beständig. An feuchter Luft wird das Kobaltammoniumrhodanid leicht in $Co(SCN)_4$ und $2NH_4SCN$ zersetzt.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 26, 108 (1901) u. Ber. 33, 1112.

Rosenheim[1]) hat dann auch noch weiter festgestellt, dass die entsprechenden Nickelrhodanverbindungen keine komplexen Verbindungen, sondern Doppelsalze sind. Bei der Elektrolyse des Doppelsalzes von Nickelrhodanid mit Rhodannatrium von der Zusammensetzung $Na_2 Ni(SCN)_4$ geht Ni als Kation an die Kathode. Das entsprechende Ammon- und Kalisalz sind Hexarhodanide von der Zusammensetzung:

$(NH_4)_4 Ni(SCN)_6 + 4\ H_2O$ und $K_4 Ni(SCN)_6$

Die wasserfreien, amylalkoholischen Lösungen des komplexen Kobaltoammoniumrhodanides und des Doppelsalzes Nickelrhodanid plus Rhodanammon sind ein bequemes Ausgangsmaterial zur Darstellung komplexer Nickel- und Kobaltverbindungen.

J. Sand[2]) hat durch Einwirkung von Ammoniak, Pyridin, Anilin und Phenylhydrazin auf die amylalkoholische Kobaltlösung eine Reihe komplexer Substanzen erhalten, die er in folgende drei Gruppen einteilt:

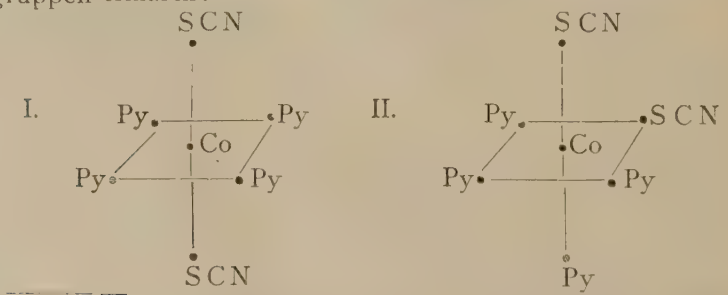
I. $Co[(SCN)_2(C_5H_5N)_2]$ II. $Co[(SCN)_2(C_5H_5N)_4]$

III. $Co[(C_6H_5 - NH - NH_2)_6](SCN)_2$.

In Gruppe II und III hat das Kobaltatom die Koordinationszahl 6.

Diese Annahme für Gruppe II wurde durch das Auftreten zweier, isomerer Kobalttetrapyridinrhodanide von ganz verschiedener Farbe bestätigt.

Nach der Werner'schen Theorie kann man sich diese Isomerie durch folgende Anordnung der Pyridin- und Rhodangruppen erklären:



[1]) Rosenheim, Ber. 33, 1112 (1900); Ztschr. f. anorg. Chem. 26, 108 (1901).
[2]) Ber. 36, 1436 (1903).

Durch Einwirkung von Pyridin, Phenylhydrazin, Hydrazinhydrat und Allylamin auf die amylalkoholische Nickellösung erhielt ich eine Reihe komplexer Nickelverbindungen.

Schon Reitzenstein[1]) hatte die merkwürdige Beobachtung gemacht, dass er mit Pyridin immer nur Verbindungen mit vier Molekülen der Base auf 1 Atom Nickel erhalten konnte, während mit Ammoniak und anderen Basen er Substanzen mit sechs Molekülen auf 1 Atom Nickel erhielt.

Er erklärte diese Tatsache aus dem Werner'schen Satze: „Die Verbindungen $(Me\,H_4)\,X_2$ erscheinen als unvollständige Verbindungen $(Me\,H_6)\,X_2$. Sie verhalten sich, als ob das im Oktaederzentrum befindliche Metallatom nicht mehr alle sechs Gruppen binden kann und daher zwei sich loslösen."

Er hatte zwar eine Verbindung von monochloressigsaurem Nickel mit 6 Pyridin erhalten, die jedoch einen Teil des Pyridin sehr leicht verlor und selbst in trockenem Zustande intensiv nach Pyridin roch.

Die im Folgenden beschriebenen Verbindungen mit Pyridin und Allylamin enthielten auch nur 4 Moleküle Base auf 1 Atom Nickel.

Ein Auftreten von isomeren Substanzen wurde nicht beobachtet.

Man muss annehmen, dass in diesen Fällen das Nickel nur die Koordinationszahl 4 zeigt.

30 g krystallisiertes Nickelnitrat werden in möglichst wenig Wasser gelöst und mit einer wässerigen Lösung von 40 g Rhodanammon versetzt. Die grüne Lösung färbt sich etwas dunkler und wird mit Amylalkohol, oder noch besser mit einem Gemisch von Amylalkohol und Äther ausgeschüttelt. Die amylalkoholische Lösung wird mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und ist in vollkommen wasserfreiem Zustande zur Weiterverarbeitung verwendbar.

---

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie 11, 255 (1896).

Mit Pyridin versetzt, fällt aus der grünen Lösung ein hellblauer krystallisierter Niederschlag aus. Die Krystalle werden mit etwas Amylalkohol ausgewaschen und aus Alkohol, der mit wenigen Tropfen Pyridin versetzt ist, umkrystallisiert. Man erhält schöne, glänzende, hellblaue Nadeln.

Nickeltetrapyridinrhodanid.

Analyse:

0,1444 g geben 0,0222 Ni O
0,1752 g „ 27,5 ccm N bei 17,5° und 711 mm Druck.

Berechnet für $Ni(C_5H_5N)_4(SCN)_2$		Gefunden
Ni:	12,0	12,05
N:	17,1	16,95

5,2 g des Nickeltetrapyridinrhodanides werden mit 1,7 g Jod in alkoholischer Lösung 10 Minuten lang auf dem Wasserbad erwärmt. Die Krystalle färben sich rot, abgesaugt und getrocknet. Sie werden zweimal aus kochendem Alkohol umkrystallisiert. In Chloroform sind sie sehr leicht löslich und scheiden sich beim Verdunsten des Lösungsmittels in grossen, rubinroten Krystallen wieder aus:

Analyse:

0,1671 g geben 0,0129 Ni O
0,1548 g „ 12,2 cc N bei 15° und 716 mm Druck
0,1440 g „ 0,1339 g Ag J.

Berechnet für $Ni(C_5H_5N \cdot HJ)_4(SCN)_2$		Gefunden
Ni:	5,88	6,07
N:	8,37	8,27
J:	50,6	50,21

Nickeltetraallylaminrhodanid.

Mit Allylamin fallen aus der amylalkoholischen Nickellösung nach einiger Zeit blaue Krystalle aus. In Alkohol leicht

löslich. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol plus wenig Allylamin lufttrocken analysiert.

Analyse:

0,1605 g geben 0,0293 Ni O
0,1512 g „ 29,4 cc N bei 18° und 720 mm Druck
0,1441 g „ 0,2062 CO_2 und 0,0886 H_2O.

Berechnet für $Ni\,(C_3H_5 \cdot NH_2)_4\,(SCN)_2$		Gefunden
Ni :	14,6	14,36
N :	20,84	21,19
C :	41,06	39,02
H	6,9	6,8

Kocht man die blauen Krystalle mit Benzol, so werden sie plötzlich ganz hell und aus der heiss filtrierten Lösung scheiden sich beinahe weisse Nadeln ab.

Nickeldiallylaminrhodanid.

Analyse:

0,1042 g geben 0,0264 Ni O

Berechnet für $Ni\,(C_3H_5 \cdot NH_2)_2\,(SCN)_2$		Gefunden
Ni :	20,4	19,96

Fügt man zu der Nickellösung eine Lösung von Hydrazinhydrat (dargestellt durch Destillation von Hydrazinsulfat mit festem Ätzkali und einigen Tropfen Wasser) in Alkohol, so fällt sofort ein feinpulveriger, hellblau gefärbter Körper aus. Mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet.

Analyse:

0,0868 g geben 0,0282 Ni O
0,1632 g „ 0,0622 CO_2 und 0,0526 H_2O

Berechnet für		Gefunden
$Ni_2 (N_2 H_4)_2 (N_2 H_6 O) (SCN)_4$		
Ni:	25,5	25,55
C:	10,4	10,39
H:	3,0	3,5

Nickelhexaphenylhydrazinrhodanid.

Mit Phenylhydrazin versetzt, erstarrt die grüne Nickellösung fast momentan zu einer Krystallmasse. Abgesaugt, aus wenig Alkohol umkrystallisiert, erhält man mattlila gefärbte Nadeln.

Analyse:

0,2299 g geben 0,0206 Ni O
0,0631 g „ 14,1 ccm N bei 19° und 703 mm Druck

Berechnet für		Gefunden
$Ni (C_6 H_5 \cdot NH \cdot NH_2)_6 (SCN)_2$		
Ni:	7,16	7,04
N:	23,8	23,68

II.

Merkuriverbindungen aus Ketonen.

Darstellung der Quecksilberisopropanolsalze.

Propylen, $CH_2 = CH - CH_3$ liefert mit Merkurisalzlösungen die sich vom Isopropylalkohol, $CH_3 - CH \cdot OH - CH_3$ durch Ersatz eines Methylwasserstoffes gegen die Gruppe Hg X ableitenden Quecksilberisopropanolsalze.

Schön krystallisiert wurden bis jetzt erhalten das Chlorid, Bromid und Jodid.[1])

Zur Darstellung dieser Verbindungen verwendet man wässerige Lösungen von Merkuriacetat und Merkurinitrat.

Das Propylen wurde nach dem Verfahren von Beilstein und Wiegand[2]) dargestellt.

Man lässt 3 Teile Normal-Propylalkohol allmählich auf 4 Teile Phosphorpentoxyd fliessen und erhitzt, wenn die erste stürmische Entwickelung vorbei ist.

---

[1]) K. A. Hofmann u. J. Sand Ber. 33, 1354.

[2]) Ber. 15, 1498.

Das Gas wurde direkt in die wässerigen Merkurisalzlösungen geleitet und der Überschuss in einem Gasometer zur nochmaligen Verwendung gesammelt.

Die mit Propylen gesättigten Lösungen wurden mit 15% Kalilauge übersättigt; man erhält alkalilösliche Propanolverbindungen in grosser Menge. Von einer geringen Menge sich ausscheidenden Quecksilberoxydes wurde abfiltriert und in dem alkalischen Filtrat der Quecksilbergehalt bestimmt. Man gab dann auf ein Metallatom genau ein Molekül Halogenalkali hinzu.

Aus der Lösung fielen zunächst fast gar keine Halogenverbindungen aus. Leitete man aber nach 12stündigem Stehen Kohlensäure ein, so schieden sich das Bromid und Jodid als schönes, weisses Krystallpulver aus.

Das Bromid wurde aus Benzol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 76°.

Die nochmalige Analyse dieses Körpers stimmt auf die berechnete Formel $C_3 H_7 Hg Br. O$.

Stellung der Hydroxylgruppe.

Der Beweis für die Strukturformel $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ CH_2 \cdot HgBr \end{matrix}$ wurde folgendermassen geführt:

8,5 g des Bromides wurden mit Natriumamalgam reduziert, das alkalische Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und im Ölbad zur Trockne destilliert. Das Brom wurde vorher durch Ausfällen mit Silbernitrat entfernt. Das Destillat wurde mit der berechneten Menge (2,45 g) Kaliumbichromat und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure bei 100° am Rückflusskühler oxydiert. Nach dem Neutralisieren mit Kalilauge wurde filtriert und die Lösung destilliert.

Die erste Hälfte des Destillates zeigte den charakteristischen Geruch des Acetons. Das Destillat wurde mit Hydroxylaminchlorhydrat und Soda über Nacht stehen gelassen und am nächsten Tage ausgeäthert.

Beim Eindampfen schieden sich lange weisse Nadeln ab, die den scharfen Schmelzpunkt des Acetoxim 60° zeigten.

In der alkalischen Lösung liesen sich nach dem Eindampfen Silberpropionat oder Silberacetat nur in ganz geringen Mengen nachweisen.

Es entsteht also bei Reduktion der Quecksilberpropanolsalze ausschliesslich Isopropylalkohol.

Die Quecksilbergruppe tritt demnach bei der Addition von Merkurisalzen an Propylen ausschliesslich an das wasserstoffreichere Kohlenstoffatom der Doppelbindung.

Diquecksilberdiisopropyläthersalze.

Bei der Aufarbeitung einer mit Propylen gesättigten Merkurinitratlösung gelang die Isolierung der Diquecksilberdiisopropyläthersalze.

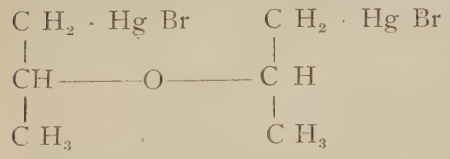
Es fielen nämlich nach dem alkalisch machen und dem Zusatz von Bromkalium und Jodkalium sofort weisses Bromid und weissgelbes Jodid aus den Lösungen.

Die Krystalle wurden mit Alkohol und Äther gewaschen und der unlösliche Rückstand in einem grossen Überschuss von Kalilauge gelöst und mit Kohlensäure wieder ausgefällt.

Aus dem ersten alkalischen Filtrat dieser Verbindungen fielen mit Kohlensäure monomolekulares Quecksilberisopropanolbromid und -iodid aus.

Das schwer lösliche Bromid wurde nochmals aus heisser Kalilauge umkrystallisiert und vakuumtrocken analysiert.

Man erhält das Bromid



Der Körper ist fast unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol und zeigt keinen Schmelzpunkt.

Analyse:

0,1122 g gaben 0,0488 g CO_2 und 0,0171 H_2O
0,1544 „ 0,1080 Hg S.

Berechnet für $C_6 H_{12} O Br_2 Hg_2$		Gefunden
C :	10,90	10,87
H :	1,81	1,70
Hg:	60,60	60,29

Versetzt man eine alkalische Lösung dieses Bromides mit Jodkaliumlösung, so fällt ein weisses Jodid aus, das sich ebenfalls aus heisser Kalilauge umkrystallisieren lässt.

Man kann es auch erhalten, wenn man das monomolekulare Jodid nach längerem Liegen mehrmals mit Äther abdampft, so bleibt es als weisses, unlösliches Krystallpulver zurück.

Analyse:

0,2178 g geben 0,1144 g Hg

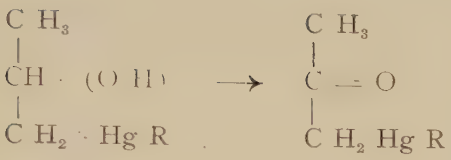
Berechnet für $C_6 H_{12} O J_2 Hg_2$		Gefunden
Hg:	53,60	52,52

Die Substanz wurde mit Kalk und etwas Magnesit im Rohr geglüht und das Quecksilber als Metall gewogen. Auch dieses Jodid ist fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln und kann nur aus heisser Kalilauge umkrystallisiert werden. Letztere Reaktion ist charakteristisch auch für andere ätherartige Jodide.

Die Quecksilberisopropanolsalze sowohl wie die Diquecksilberdiisopropyläthersalze zerfallen mit 20prozentiger Salzsäure in Propylen und Merkurisalz.

Versuche zur Oxydation des Quecksilberisopropanolpromides.

Leider gelang es nicht, durch Oxydation der Quecksilberisopropanolsalze zu dem monoquecksilbersubstituierten Aceton zu gelangen.



Die Reaktion wurde unter den verschiedensten Bedingungen versucht, doch erhielt ich fast immer hochmolekulare, unlösliche Produkte.

Bei dem einen Versuche wurde das in Äther leicht lösliche Bromid in Sodalösung unter elektrolytischer Sauerstoffzufuhr oxydiert.

Man erhielt einen hellgrünen Körper, der zwar mit Säuren kein Propylen mehr entwickelte, jedoch in organischen Lösungsmitteln unlöslich war. Er enthielt auch Alkali, das sich jedoch durch mehrmaliges Auswaschen entfernen liess.

Bei einem weiteren Versuche stellte ich mir durch Sättigen einer wässerigen Merkuriacetatlösung mit Propylen eine wässerige, essigsaure Lösung von Quecksilberisopropanolacetat her. Beim Übersättigen einer Probe dieser Lösung mit Kalilauge blieb sie vollständig klar. Durch die essigsaure Flüssigkeit wurde zuerst Luft gesaugt, um das überschüssige Propylen zu entfernen.

Dann wurde die berechnete Menge Kaliumpermangamat nach und nach zugegeben. Die Oxydation erfolgte trotz Eiskühlung sehr rasch. Von dem Manganschlamme wurde abfiltriert und das klare Filtrat mit 10% Kalilauge übersättigt. Sofort fiel eine rein weisse, unlösliche Substanz aus, die mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

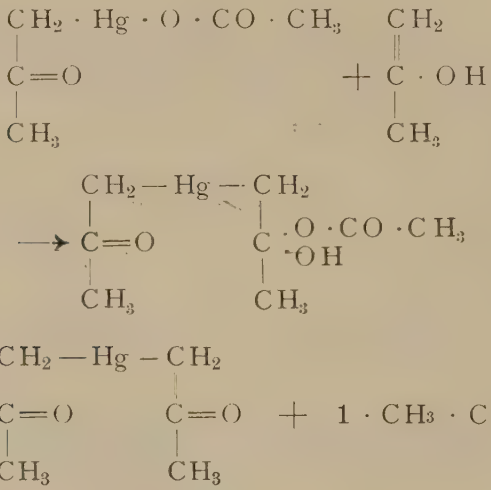
$$C_6\ H_{12}\ O_5\ Hg_3$$

0,1216 g gaben 0,0432 CO_2 und 0,0138 H_2O
0,1512 g „ 0,1378 Hg S.

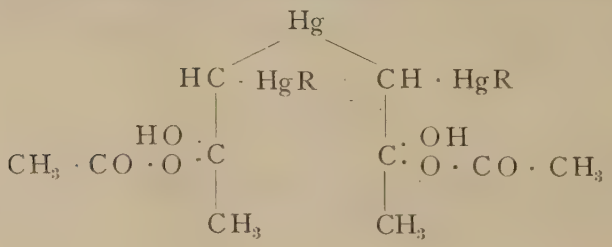
Berechnet für $C_6H_{12}O_5Hg_3$		Gefunden
C:	9,42	9,70
H:	1,57	1,23
Hg.	78,53	78,60

Der Körper ist wahrscheinlich ein kompliziertes Acetonderivat; man kann sich seine Bildungsweise vielleicht folgendermassen vorstellen:

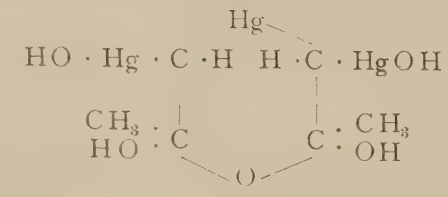
In der oxydierten Lösung befindet sich Acetonmonomerkuriacetat, das sich an ein zweites Molekül Aceton addiert, welches in der Enolform reagiert:



An dieses Quecksilberdiacetonyl addieren sich nun nach seiner Enolisierung zwei Moleküle Merkuriacetat; es entsteht:



und mit Kalilauge bildet sich die ringförmige unlösliche Substanz:



Da sich durch Oxydation der Quecksilberisopropanolsalze sowohl in saurer und alkalischer Lösung, als auch auf elektrolytischem Wege keine in organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Substanzen erhalten liessen, so wurde die in dem folgenden Abschnitt beschriebene Einwirkung von Ketonen auf Merkurisalze in der Hitze näher untersucht.

Merkuriverbindungen aus Aceton und Methyläthylketon.

Die ersten Verbindungen von Aceton mit Quecksilber waren sehr komplizierter Natur. So erhielt Reynold[1]) eine beim Erwärmen auf 50° sich gelatineartig abscheidende Substanz von der Zusammensetzung $2\ C_3\ H_6\ O \cdot 3\ Hg\ O$, die er zum qualitativen Nachweis von Aceton benutzte. Mit Salzsäure wurde dieselbe in Aceton und Merkurisalz gespalten.

Dieselbe oder ähnliche Verbindungen bildeten sich als Zwischenprodukte bei der Hydratisierung von Allylen zu Aceton mittels Merkurisalzen.[2]) Aus Merkurisulfatlösung und Aceton erhielten dann weiterhin noch Denigès,[3]) Oppenheimer[4]) und Biilmann[5]) verschiedenartig zusammengesetzte weisse Fällungen. Denigès schreibt der Substanz die Zusam-

---

1) Reynold Ber. 4. 483.
2) Kutschèroff Ber. 17. 20 (1884).
3) Denigès Compt. rend. 126, 1868, 127, 963 (1898).
4) Oppenheimer Ber. 32. 986. (1899).
5) Biilmann Ber. 35. 2584 (1902).

mensetzung $[2\ Hg\ SO_4 \cdot 3\ Hg\ O]_3\ [C_3\ H_6\ O]_4$ zu, während Oppenheimer ein Gemenge annimmt. Biilmann erhielt zwei schwer zu reinigende Verbindungen:

$$2\ Hg\ SO_4 \cdot 3\ Hg\ O \cdot C_3\ H_6\ O \text{ und } 5\ Hg\ SO_4 \cdot 5\ Hg\ O \cdot 3\ C_3\ H_6\ O.$$

Ein Monomerkuriaceton wurde von J. Sand[1]) aus Quecksilberoxyd mit wenig Aceton in überschüssiger Alkalilauge als rein weisses krystallinisches Pulver erhalten. Die Substanz hat die Zusammensetzung $CH_2 \cdot Hg \cdot OH - C < {OH \atop OH} - CH_3$ und ist durch Addition von $Hg(OH)_2$ an das intermediär in der Enolform reagierende Aceton entstanden zu denken.

Durch Erwärmen dieser Quecksilberacetonbase mit 5% Salpetersäure und darauffolgendes Kochen mit überschüssiger 10-prozentiger Kalilauge wurde eine gelbstichig weisse Base erhalten, die die Zusammensetzung

$$\begin{matrix} HO \cdot Hg \\ O < {Hg \atop Hg} \end{matrix} - C - C < {OH \atop OH} - CH_3$$

hat. Aus dieser letzten Substanz liess sich durch Behandeln mit 70% Kalilauge noch eine Verbindung von der Formel $C_3\ Hg_4\ O_5\ H_6$ erhalten, die also auf 1 Mol. Aceton 4 Atome Quecksilber enthält.

Diese drei Quecksilberacetonverbindungen sind jedoch schwer rein und einheitlich zu gewinnen, da sie durch Einwirkung von Alkali in quecksilberreichere Verbindungen übergehen.

Die folgenden Versuche erstreckten sich nun auf die Einwirkung von Aceton und Methyläthylketon auf Merkuriacetat in der Hitze.

Aceton.

25 g gepulvertes, trockenes Merkuriacetat wurden mit 50 g Aceton (aus der Bisulfitverbindung) in einer Druck-

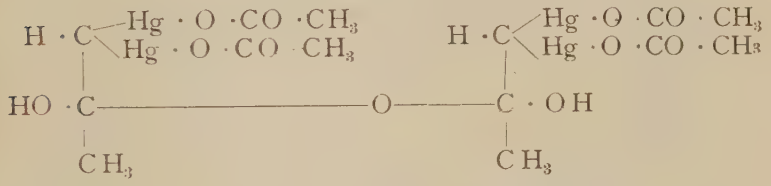
---

[1]) J. Sand Diss.

flasche mehrere Stunden im Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten filtriert man von einer geringen Menge einer unlöslichen, sich mit Kalilauge nicht gelb färbenden Substanz ab und wäscht mit Aceton nach. Das Filtrat wird auf dem Wasserbad eingeengt; es hinterbleibt ein braungelbes durchsichtiges Öl, das in so viel 95%-Alkohol aufgenommen wird, bis es sich gerade löst. Aus der klaren Lösung scheiden sich nach einiger Zeit weisse Flocken ab, die abgesaugt und mit Alkohol gewaschen werden.

Die Substanz lässt sich nicht aus absolutem Alkohol allein umkrystallisieren, dagegen ist sie leicht löslich, wenn man dem Alkohol eine kleine Menge Eisessig zusetzt. Man erhält aus der heissen Lösung eine Krystallisation vom konstanten Schmelzpunkt 157°.

Konstitution:



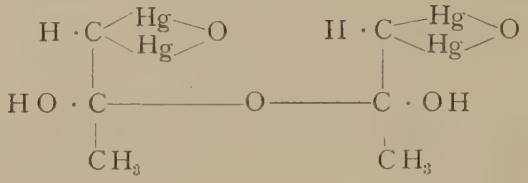
Analyse:

0,1804 g geben 0,0948 CO_2 und 0,033 H_2O
0,1506 g „ 0,1204 Hg S.

Berechnet für $C_6 H_{10} O_3 Hg_4 (C_2 H_3 O_2)_4$		Gefunden
C:	14,4	14,3
H:	1,90	1,99
Hg:	68,61	68,85

Das Acetat wird durch 20prozentige Salzsäure und Cyankaliumlösung gespalten in Aceton und Merkurisalz; beim Be-

handeln mit Kalilauge werden die vier Essigsäurereste durch Hydroxyl ersetzt.



Man löst das Acetat vom Schmp. 157° in Wasser und versetzt mit 10prozentiger Kalilauge im Überschusse. Es fällt eine rein weisse Substanz aus, die mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wird.

Analyse der vakuumtrockenen Substanz:

0,1534 g geben 0,0384 CO_2 und 0,011 H_2O
0,0476 g „ 0,0134 CO_2 und 0,0064 H_2O
0,1064 g „ 0,1026 Hg S

Berechnet für $C_6 H_{10} O_3 Hg_4 O_2$		Gefunden	
C:	7,48	6,84,	7,60
H:	1,03	0,78,	1,40
Hg:	83,16	83,08	

Das Oxyd ist unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln, leicht löslich in verdünnter Salzsäure und Cyankaliumlösung unter Zersetzung. Aus der wässerigen Lösung des Acetats können mit Ammoniumoxalat- und mit Kochsalz-Lösung ein entsprechendes Oxalat und ein Chlorid als weisse, unlösliche Substanzen gefällt werden.

Oxalat $C_6 H_{10} O_3 Hg_4 (COO)_4$.

Analyse:

0,1579 g geben 0,0588 CO_2 und 0,016 H_2O
0,1104 g „ 0,0926 Hg S.

Berechnet für $C_6 H_{10} O_3 Hg_4 (COO)_4$		Gefunden
C:	10,85	10,20
H:	0,90	1,07
Hg:	72,33	72,28

Chlorid $C_6 H_{10} O_3 Hg_4 Cl_4$.

Der aus der Acetatlösung mit der berechneten Menge Chlornatriumlösung ausfallende weisse käsige Niederschlag wird mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

Analyse:

0,1250 g geben 0,032 CO_2 und 0,0114 H_2O
0,1532 g „ 0,1335 Hg S.

Berechnet für $C_6 H_{10} O_3 Hg_4 Cl_4$		Gefunden
C:	6,71	6,90
H:	0,93	1,00
Hg:	74,63	75,10

Lösungsmitteln und besitzt keinen Schmelzpunkt.

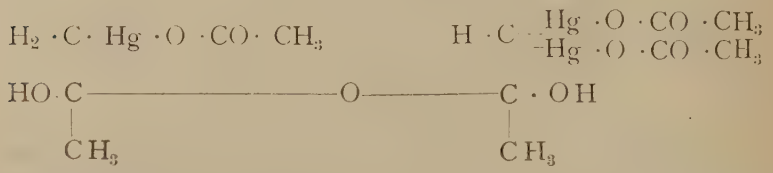
Das Chlorid ist unlöslich in Wasser und organischen

Qualitativ ist noch zu erwähnen, dass aus dem alkoholischen Filtrat von dem Acetat Schmp. 157 mit alkoholischer Pikrinsäure und salzsaurem Anilin ein schwer lösliches Pikrat und Chlorid ausfallen. Ersteres ist wahrscheinlich ein Oxoniumsalz, analog dem Pikrat aus Äthylmethylketon.

Das Quecksilberacetonacetat, -oxalat, -chlorid und -oxyd entsprechen in ihrer Löslichkeit etwa den entsprechenden Silbersalzen.

Ein Oxyd, in welchem auf drei Moleküle Aceton fünf Atome Quecksilber kommen, wurde aus der wässerigen Lösung des braungelben, öligen Acetats mit 10prozentiger Kalilauge erhalten. Es hat die Zusammensetzung $C_9 H_{16} O_7 Hg_5$. Seine Bildung kann man sich folgendermassen erklären:

Eine Quecksilberbestimmung des mit Äther sorgfältig gewaschenen öligen Acetats ergab einen Gehalt von 66,19% Quecksilber, der folgender Formel entspricht:

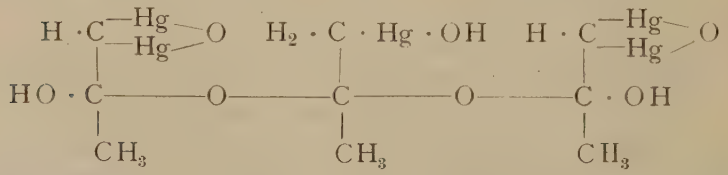


0,2556 g geben 0,1963 Hg S

$C_{12}\ H_{20}\ O_9\ Hg_3$: Berechnet: Hg 66,08
Gefunden: Hg 66,19

Dieses Acetat in Wasser gelöst und mit Kalilauge versetzt, wird die Sauerstoffbrücke teilweise gesprengt, die Essigsäuregruppen durch Hydroxyl ersetzt und das eine Spaltungsprodukt mit zwei Quecksilber bildet mit unveränderten Molekülen unter Wasserabspaltung eine zweite Sauerstoffbrücke.

Es fällt in Wasser vollkommen unlösliches weisses Oxyd aus. Diesem kann man folgende Konstitution geben:



Analyse:

0,1291 g geben 0,043 CO_2 und 0,0136 H_2O
0,238 g „ 0,2262 Hg S
0,1185 „ 0,1114 Hg S

Berechnet für $C_9\ H_{16}\ O_7\ Hg_5$		Gefunden
C:	8,74	8,8
H:	1,29	1,14
Hg:	80,9	81,84, 81,01

Methyläthylketon.

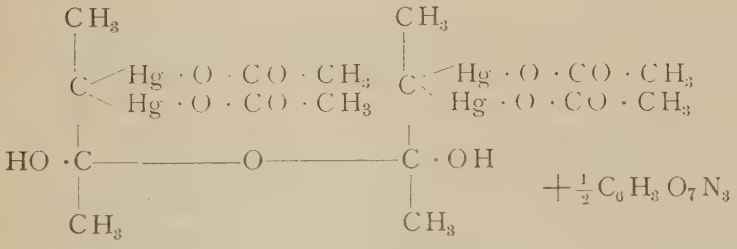
Die Einwirkung von Merkuriacetat auf Methyläthylketon verläuft ganz ähnlich wie beim Aceton.

Man erhitzt 10 g Merkuriacetat mit 10 ccm reinem Methyläthylketon in einer Druckflasche mehrere Stunden im Wasserbad. Es entsteht eine klare Lösung. Das überschüssige Keton wird verjagt und das zurückbleibende hellgelbe Öl einige Male mit trockenem Äther behandelt, um den bei der Reaktion entstandenen Eisessig zu entfernen.

Die Gegenwart einer grösseren Menge Essigsäure verhindert nämlich die Fällung des Oxoniumpikrates.

Das mit Äther gewaschene Öl wird nun in Alkohol gelöst, jedoch scheidet sich aus dieser Lösung selbst nach längerer Zeit kein schwer lösliches Acetat ab. Man gibt alkoholische Pikrinsäurelösung hinzu und es fällt sofort ein schön krystallisiertes gelbes Pikrat aus. Es wird mit Alkohol ausgewaschen, dann in Benzol unter Zusatz von etwas Eisessig gelöst und die gelbe Lösung mit Äther gefällt.

Konstitution:

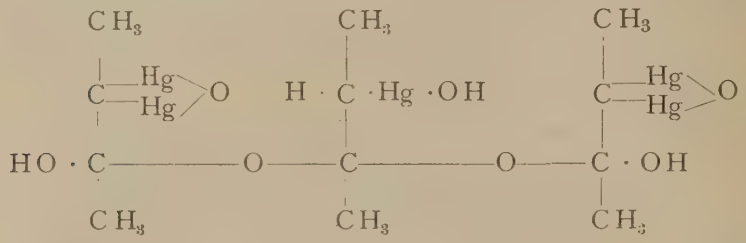


Analyse:

0,1154 g geben 0,0722 CO_2 und 0,0188 H_2O
0,1194 g „ 0,0855 Hg S
0,3000 g „ 3,8 ccm N bei 15° und 707 mm Druck.

Berechnet für $C_8 H_{14} O_3 Hg_4 (C_2 H_3 O_2)_4 + \frac{1}{2} C_6 H_3 O_7 N_3$		Gefunden
C:	17,42	17,07
H:	1,67	1,73
Hg:	61,16	61,72
N:	1,60	1,33

Aus dem öligen gelben Acetat bekommt man mit 10% Kalilauge ein Oxyd von der Zusammensetzung C_{12} H_{22} O_7 Hg_5, entsprechend dem Oxyd mit fünf Quecksilber aus Aceton. Die weisse, unlösliche Substanz wurde mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet.



Analyse:

0,1048 g geben 0,0951 Hg S
0,1688 g „ 0,0729 CO_2 und 0,0239 H_2O

Berechnet für C_{12} H_{22} O_7 Hg_5		Gefunden
C:	11,3	11,79
H:	1,7	1,54
Hg:	78,2	78,14

Die alkoholische Lösung des Acetats gibt auch mit Chlornatrium nach Zusatz von Ammoniak ein rein weisses Chlorid.

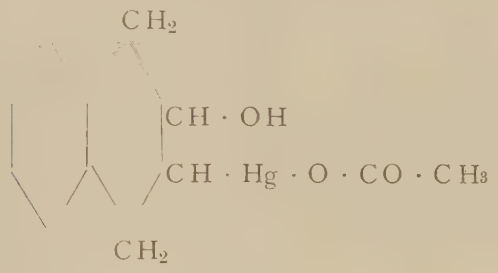
Das Resultat dieser Versuche ist, dass Substanzen mit der Karbonylgruppe sich merkurieren lassen, ebenso wie Verbindungen mit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung, indem durch die Doppelbindung ein Wasserstoff an dem der CO-Gruppe benachbarten Kohlenstoffatom so aufgelockert ist, dass das Keton in seiner Enolform reagieren kann.

Merkuriverbindungen aus Dihydronaphtalin.

Das nach der Vorschrift von Bamberger[1]) (Naphtalin mit Natrium und Alkohol reduziert) dargestellte Gemenge von Naphtalin und Dihydronaphtalin wird in Äther gelöst und

[1]) Ann. 288, 74.

Naphthalin und Dihydronaphthalin wird in Äther gelöst und mit einer wässerigen Lösung von Merkuriacetat geschüttelt. Unter öfterem Umschwenken lässt man etwa 24 Stunden stehen. Es scheidet sich dann ein in langen Nadeln krystallisierendes Acetat in grosser Menge ab. Unveränderter Kohlenwasserstoff wird durch Digerieren mit Äther entfernt und die Substanz aus Benzol oder Ligroin umkrystallisiert.



Schmelzpunkt 122° (konstant).

Analyse:

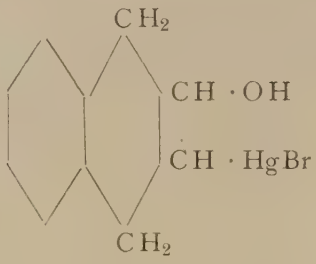
0,1512 g geben 0,1938 CO_2 und 0,0444 H_2O
0,1301 g „ 0,0722 Hg S

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_3Hg$		Gefunden
C:	35,47	34,92
H:	3,44	3,24
Hg:	49,26	47,80

Bei der Analyse des Bromides und Jodides wurde die Substanz in einem langen Verbrennungsrohr mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom geglüht und das Quecksilber in einer dem Chlorcalciumrohr vorliegenden Rohrverjüngung aufgefangen. Das Acetat ist löslich in Kalilauge.

Zu der alkalischen Lösung setzt man die berechnete Menge Bromkaliumlösung und leitet Kohlensäure ein. Das ausfallende Bromid wird mit Wasser gewaschen und aus Benzol umkry-

stallisiert. Man erhält weisse glänzende Krystalle vom konstanten Schmelzpunkt 159°.

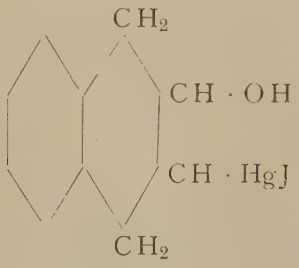


Analyse:

0,1579 g geben 0,1612 CO_2 und 0,0370 H_2O
0,1579 g „ 0,0733 Hg

Berechnet für $C_{10}H_{11}OBrHg$		Gefunden
C:	28,10	27,84
H:	2,57	2,59
Hg:	46,83	46,42

Eine alkalische Lösung des Acetates vom Schmp. 122° wird mit Jodkaliumlösung versetzt. Es fällt sofort das alkaliunlösliche Jodid aus, das, aus Benzol umkrystallisiert, bei 156° unter Rotfärbung schmilzt.



Das Jodid bildet schöne silberglänzende Blättchen.

Analyse:

0,2168 g geben 0,2002 CO_2 und 0,0469 H_2O

$C_{10}H_{11}OJHg$		
C:	25,3	25,18
H:	2,30	2,39

Alle drei Salze scheiden, mit kalter 30%-Salzsäure versetzt, Dihydronaphtalin als hellgelbes Öl ab. Bromwasser wird durch die angesäuerte Lösung momentan entfärbt.

Man könnte daher die Quecksilberadditionsprodukte an Dihydronaphtalin dazu benutzen, um letzteres vollkommen frei von Naphtalin darzustellen.

Innere Merkurierung.

Beim trockenen Erhitzen von reinem, aus Alkohol umkrystallisierten Quecksilberactamid $Hg \begin{cases} NH \cdot CO \cdot CH_3 \\ NH \cdot CO \cdot CH_3 \end{cases}$ wurde die merkwürdige Reaktion beobachtet, dass aus einem Molekül dieser Verbindung sich ein Molekül Acetamid abspaltet und der Rest einen Kohlenstoff-Stickstoff-Quecksilberring bildet.

Man kann diesen Vorgang als eine innere Merkurierung bezeichnen.

$$\begin{array}{l} H_2 \cdot C \cdot H \\ \quad | \\ O{=}C{-}N \cdot Hg \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 \\ \quad\; H \end{array} = CH_3 \cdot CO \cdot NH_2$$

$$+ \begin{array}{l} H_2C{-}Hg \\ \quad | \quad | \\ O{=}C{-}NH \end{array}$$

5 g Quecksilberacetamid wurden im Vakuum über den Schmelzpunkt (195°) auf ca. 230° erhitzt. Es fand Gasentwickelung statt und reiner Acetamid destillierte über, der sich in der Vorlage in langen Nadeln absetzte und durch den Schmelzpunkt 82° identifiziert wurde.

Der braungelbe Rückstand wurde mit Alkohol und Äther gereinigt und im Vakuum getrocknet.

Analyse:

0,1118 g geben 0,1012 Hg S

Hg: 77,82 77,99

1 g Quecksilberacetamid in absolutem Alkohol gelöst und mit alkoholischem Ammoniak versetzt, gibt eine gelbrote Lösung. Im Exsiccator in einer Ammoniakatmosphäre abgedampft, bleiben schön gelbgefärbte Krystalle zurück. Dieselben

geben das Ammoniak sehr leicht teilweise wieder ab. Der leicht zersetzbare Körper ist wahrscheinlich eine additionelle Verbindung $2\ (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2\ Hg + 1\ NH_3$: Berechnet: Hg 61,73%, gefunden 62,4%.

Zum Schlusse möchte ich noch einen Versuch zur Darstellung der Base $Hg\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$ erwähnen:

Da Quecksilberacetamid $Hg\ (NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ als Diacetylverbindung einer unbekannten Base, des Quecksilberdiamides $Hg\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$ erscheint, so wurde versucht, ob nicht eine hydrolytische Abspaltung der Acetylgruppe sich ausführen liesse. Zu diesem Zwecke wurden 4 g Quecksilberacetamid mit etwas Marmor und Wasser in ein Rohr eingeschmolzen und auf ca. 190° erhitzt.

Das Filtrat von dem gelbgrünen Rückstande wurde eingedampft.

Es blieb eine wasserhelle ölige Masse zurück, die stark basische Eigenschaften zeigte. Mit ätherischer Salzsäure fiel sofort ein rein weisses Chlorid aus.

Die Versuche in dieser Richtung wurden nicht mehr fortgesetzt.

Lebenslauf.

Ich, Otto Genssler, bin am 23. Mai 1881 zu Prüm in der Rheinprovinz als Sohn des verstorbenen Gymnasiallehrers G. Genssler geboren, katholischer Konfession, besuchte von Ostern 1887 ab die Vorschule und das Königliche Gymnasium zu Wiesbaden. Letzteres habe ich Ostern 1899 absolviert. Seit April 1899 studierte ich Chemie und 1900 bezog ich das Laboratorium der k. b. Akademie der Wissenschaften zu München. Das Verbandsexamen legte ich am 7. März 1902 ab. Vorliegende Arbeit führte ich auf Veranlassung und unter der Leitung des Herrn Privatdozenten Dr. J. Sand aus und beendete dieselbe Ende Juli 1903.